

$n_D^{20}$	$M_x$		$M_D$		$M_\beta - M_x$		$M_\gamma - M_x$		$EM_x$	$EM_D$	$E(M_\beta - M_x)$	$E(M_\gamma - M_x)$	$\xi$
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
1.48834	35.40	36.97	35.61	37.25	0.68	1.00	1.06	1.70	+1.57	+1.64	+0.34	+0.64	1
—	50.96	52.24	51.23	52.57	0.90	1.16	1.44	—	+1.28	+1.34	+0.26	—	2
1.50965	40.12	42.52	40.34	42.88	0.74	1.32	1.17	2.10	+2.40	+2.54	+0.58	+0.93	3
—	35.52	36.72	35.72	37.02	0.67	1.07	1.06	—	+1.20	+1.30	+0.40	—	4

Sinne entschieden worden (S. 1073 oben). Der 500-fache Überschuß an KOH wäre für die praktisch vollständige Enolisierung zwar nicht erforderlich gewesen, wurde jedoch zur Sicherheit angewandt.

4. In Übereinstimmung mit Hrn. v. Auwers glauben wir, daß aus unseren Absorptionsmessungen an wäßrigen Lösungen über die Konstitution des homogenen Triacetyl-methans, insbesondere über dessen Enol-Keto-Gleichgewicht, keine Schlüsse gezogen werden sollen. Darüber hinaus möchten wir ferner hervorheben, daß diese Messungen der Absorptionsspektren an den wäßrigen Lösungen der Salze des Triacetyl-methans keinen Schluß auf die Bindungsart der festen Salze zulassen.

Für unsere Zwecke der Abgrenzung der Pseudohalogen-Eigenschaften dieser Körperklasse werden wir weitere Untersuchungen über Triacetyl-methan nicht anstellen.

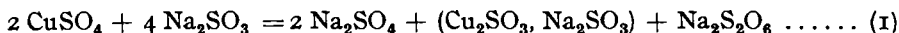
Clauthal, den 24. September 1932.

### 321. Paul Baumgarten: Über die Oxydation wäßriger Alkalisulfit-Lösung durch Kupfer(II)-salz in Gegenwart von Pyridin.

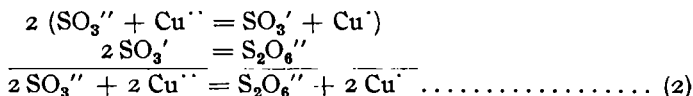
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. September 1932.)

Die Oxydation von Alkalisulfit durch Kupfer(II)-salz in wäßriger Lösung ist besonders von Baubigny<sup>1)</sup> eingehend untersucht worden. Als wichtigstes Ergebnis seiner Versuche kann die Bildung von Dithionat, die schon in der Kälte neben der Oxydation von Sulfit zu Sulfat vor sich geht, angesehen werden. Baubigny nimmt folgendes Reaktionsschema an:



Das Wesentliche des dieser Gleichung zugrunde liegenden chemischen Mechanismus sehen Franck und Haber<sup>2)</sup> in Übereinstimmung mit einer schon von Baubigny geäußerten Anschauung in der Aufeinanderfolge zweier Teilvorgänge:

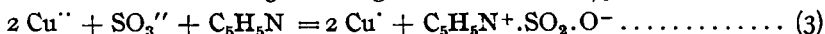


<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 154, 701 [1912]; Ann. Chim. Phys. [9] 1, 201 [1914].

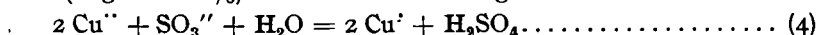
<sup>2)</sup> Ber. Berl. Akad. Wiss. 1931, 250; F. Haber, Naturwiss. 19, 450 [1931].

In dem ersten wird unter Reduktion des 2-wertigen zum 1-wertigen Kupfer Sulfit-Ion zu dem Ion  $\text{SO}_3'$  des Monothionsäure benannten Radikals  $\text{SO}_3\text{H}$  oxydiert, und dieses Monothionsäure-Ion dimerisiert sich dann auf der zweiten Reaktionsstufe zu Dithionat.

Andere Ergebnisse und neue Gesichtspunkte bringt, wie die in vorliegender Arbeit beschriebenen Versuche zeigen, die in Gegenwart von Pyridin durch Kupfer(II)-sulfat vorgenommene Oxydation einer wäßrigen Alkalisulfit-Lösung. Die Hauptreaktion besteht hier in einer sulfonierenden Wirkung des sich oxydierenden Sulfits auf Pyridin und führt zur Bildung der *N*-Pyridinium-sulfonsäure<sup>3)</sup> von der Formel  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{O}^-$ , zu einer Verbindung, die sonst nur aus Pyridin und Schwefeltrioxyd oder dieses aspaltenden Stoffen entsteht. Ihr Verlauf läßt sich summarisch durch Schema 3 wiedergeben. Rund 60 % des nach dieser



Gleichung anzuwendenden Sulfites werden als *N*-Pyridinium-sulfonsäure wiedergefunden. Rund 30% des Sulfites reagieren außerdem noch nach Gleichung 4 unter Bildung von Schwefelsäure, und der restliche Teil des Sulfites (ungefähr 10%) bildet nach Gleichung 2 Dithionat.



Ganz im Gegensatz zu der in Abwesenheit von Pyridin verlaufenden Sulfit-Oxydation, bei der das 2-wertige Kupfer nur bei einem Überschuß von Sulfit quantitativ zum 1-wertigen Kupfer reduziert werden kann, tritt in Gegenwart von Pyridin schon bei dem durch die beiden Gleichungen 3 und 4 gegebenen Verhältnis von Kupfer(II)-sulfat und Natriumsulfit (2:1 Mol.) quantitative Reduktion des 2-wertigen Kupfers und damit auch quantitative Oxydation des Sulfits ein, wenn man von der verhältnismäßig unbedeutenden Dithionat-Reaktion (Gleichung 2), die ja eine zweites Mol. Sulfit erfordert, absieht. Zurückzuführen ist diese Wirkung des Pyridins auf die günstige alkalische Reaktion der Versuchs-Flüssigkeit<sup>4)</sup>, wie sie durch das im Überschuß vorhandene Pyridin hervorgerufen wird, und auf die in Gegenwart von Pyridin gegebene Möglichkeit zur Bildung von Kupferpyridin-Komplexen, besonders auch solchen des 1-wertigen Kupfers, so daß auch der Teil des Sulfits, der sonst nach dem von Baubigny gegebenen Reaktionsschema 1 durch Komplexbildung festgelegt wird, mit Kupfer(II)-salz reagieren kann.

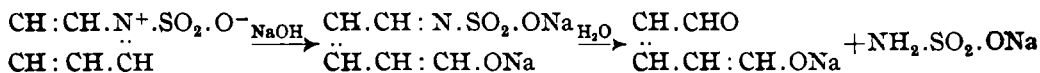
Die bei der Reaktion entstehende *N*-Pyridinium-sulfonsäure wurde wegen ihrer Unbeständigkeit und Löslichkeit in wäßrigem Pyridin unter den Besonderheiten der Reaktions-Bedingungen nicht als solche isoliert. Sie konnte aber einwandfrei durch einige Reaktionen identifiziert und auch quantitativ bestimmt werden.

Spezifisch für die *N*-Pyridinium-sulfonsäure ist ihre Reaktion mit Alkalilauge, wobei als erstes Aufspaltungsprodukt das Dialkalisalz der  $\epsilon$ -Oxy- $\alpha$ -imino- $\beta,\delta$ -pentadien-*N*-sulfonsäure und daraus das Al-

<sup>3)</sup> P. Baumgarten, B. 59, 1166 [1926].

<sup>4)</sup> Zur Frage der Abhängigkeit der Reduktion von Kupfer(II)-salz durch Sulfit von der alkalischen Reaktion der Versuchs-Lösung s. Albu u. von Schweinitz, B. 65, 729 [1932]; vergl. auch Reinders u. Vles, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 249 [1925].

kalisalz des *enol*-Glutaconaldehyds und Amino-sulfonsäure entstehen<sup>5)</sup>:



Die gleiche Reaktion gibt nun das bei der Oxydation von Sulfrit in Gegenwart von Pyridin gebildete Umsetzungsprodukt; es konnte somit als *N*-Pyridinium-sulfonsäure identifiziert werden. Zur Identifizierung wurde das Alkalisalz des *enol*-Glutaconaldehydes bzw. das erste Aufspaltungsprodukt der *N*-Pyridinium-sulfonsäure durch Umsatz mit salzsaurem Anilin in das charakteristische, in Wasser ziemlich schwer lösliche Glutaconaldehyd-dianil-Chlorhydrat,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{CH:CH:CH:CH:N.C}_6\text{H}_5$ , HCl, übergeführt. Die bei der Abbaureaktion gebildete Amino-sulfonsäure wurde durch Umsatz mit salpetriger Säure<sup>6)</sup>, wobei sie nach der Gleichung:  $\text{NH}_2.\text{SO}_3\text{H} + \text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$  in Schwefelsäure übergeht, nachgewiesen und auch quantitativ (als Bariumsulfat) bestimmt. In der so gefundenen Menge Amino-sulfonsäure hat man ein Maß für die Menge der gebildeten *N*-Pyridinium-sulfonsäure und damit auch für den Verlauf der Reaktion nach Gleichung 3. Wie der Versuch lehrt, verläuft die Reaktion zu 59% im Sinne des nach Gleichung 3 stöchiometrisch möglichen Umsatzes.

Eine Bestätigung findet dieser Wert durch die quantitativ verfolgte Umsetzung der bei der Oxydation von Sulfrit in Gegenwart von Pyridin gebildeten *N*-Pyridinium-sulfonsäure mit Ammoniak. Diese nach der Gleichung:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+.\text{SO}_2.\text{O}^- + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_2.\text{SO}_3\text{NH}_4 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  verlaufende Reaktion<sup>7)</sup> führt quantitativ — der quantitative Ablauf wurde durch Umsetzung mit auf anderem Wege dargestellter *N*-Pyridinium-sulfonsäure in besonderem Versuche sichergestellt — zur Bildung von Amino-sulfonsäure, die nach ihrer Zersetzung durch salpetrige Säure als Schwefelsäure zu bestimmen ist. Auch in dieser Weise konnte der Nachweis der Bildung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure erbracht und die Ausbeute daran, übereinstimmend mit dem oben beschriebenen Versuch, zu rund 60% ermittelt werden.

Auch im Nachweis ihrer verhältnismäßig leichten hydrolytischen Spaltbarkeit liegt ein Beweis für das Vorhandensein von *N*-Pyridinium-sulfonsäure. Läßt man die Reaktionsflüssigkeit, wie man sie bei der Umsetzung von Kupfersulfat, Alkalisulfrit und Pyridin erhält, einige Stunden bei Raum-Temperatur stehen oder erhitzt sie zum Sieden, so geht die zuerst entstandene *N*-Pyridinium-sulfonsäure in Pyridiniumsulfat über. Die Lösung reagiert daher mit Alkalilauge oder Ammoniak nicht mehr in entsprechender Weise, und beim Fällern mit Bariumchlorid findet man quantitativ Sulfat.

Schließlich kann noch aus der auf S. 1644, dieses Heftes beschriebenen Reaktion von *N*-Pyridinium-sulfonsäure mit Alkalisulfrit, die zu Dithionat führt, auf das Vorliegen von *N*-Pyridinium-sulfonsäure in der pyridinischen Reaktionsflüssigkeit von Kupfersulfat und Alkalisulfrit geschlossen

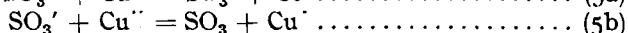
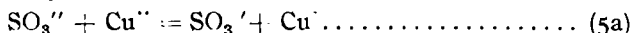
<sup>5)</sup> P. Baumgarten, a. a. O.

<sup>6)</sup> P. Baumgarten u. I. Marggraff, B. **63**, 1019 [1930].

<sup>7)</sup> P. Baumgarten, B. **59**, 1976 [1926].

werden. Schon bei dem Umsatz der nach Gleichung 3 berechneten Mengen von Kupfersulfat und Natriumsulfit (2 : 1 Mol.) kann Dithionat nachgewiesen werden. Bevorzugte Bildung von Dithionat kann natürlich erst bei Verwendung gleicher molekularer Mengen von Sulfit und Kupfer(II)-salz eintreten, weil dann die zunächst nach Gleichung 3 entstandene *N*-Pyridinium-sulfonsäure noch eine äquivalente Menge Sulfit für die Bildung von Dithionat vorfindet. Es wurden Ausbeuten bis zu 20% des stöchiometrisch möglichen Umsatzes erhalten. Daß hierbei nicht eine 60-proz. Ausbeute an Dithionat erzielt wurde, wie sie der Menge der zuerst gebildeten *N*-Pyridinium-sulfonsäure entspräche, liegt wohl an der verhältnismäßig geringen Geschwindigkeit der Reaktion von *N*-Pyridinium-sulfonsäure und Sulfit, so daß unter den gegebenen Versuchs-Bedingungen — stark pyridinische, wäßrige Lösung — neben dem Umsatz mit Sulfit schon merkliche Hydrolyse der *N*-Pyridinium-sulfonsäure eintritt. Immerhin sind die Ausbeuten um ein Vierfaches größer als bei der nicht in Gegenwart von Pyridin verlaufenden Sulfit-Oxydation, bei der nach Versuchen von Baubigny die Dithionat-Ausbeute im selben Falle der Verwendung von gleichen molekularen Mengen von Sulfit und Kupfersalz nur 5.4% beträgt.

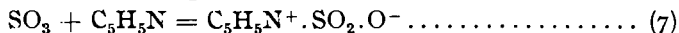
Der Reaktions-Mechanismus, der speziell der Bildung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure bei der in Gegenwart von Pyridin ausgeführten Oxydation von Alkalisulfit durch Kupfer(II)-salz und auch der daneben noch eintretenden Bildung von Schwefelsäure und Dithionat, also den durch die Gleichungen 3, 4 und 2 wiedergegebenen Reaktionen, zugrunde liegt, kann über folgende Reaktionsstufen verlaufend gedacht werden: Zunächst bildet sich Schwefeltrioxyd. Dies kann in der Weise geschehen, daß Sulfit-Ion durch Kupfer(II)-Ion zu Monothionsäure-Ion und dieses dann sofort weiter durch Kupfer(II)-Ion zu Schwefeltrioxyd oxydiert wird:



Aber auch durch Disproportionierung des nach Gleichung 5a auftretenden Monothionsäure-Ions kann nach Gleichung 6:



unter Rückbildung von Sulfit Schwefeltrioxyd entstehen. Das so gebildete Schwefeltrioxyd reagiert sogleich weiter, und zwar in erster Linie mit Pyridin als dem ungesättigsten Reaktionspartner nach Gleichung 7:



unter Bildung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure, dann aber auch mit Wasser nach Gleichung 8:



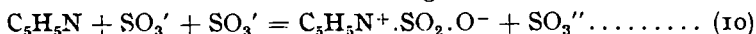
und mit unumgesetztem Sulfit nach Gleichung 9:



unter Bildung von Schwefelsäure bzw. Dithionat. Daß eine Reaktion nach Gleichung 9 möglich ist, dafür spricht die in diesem Heft (S. 1645) beschriebene Sulfonierung von Alkalisulfit durch Verbindungen, die Schwefeltrioxyd in koordinativer Bindung enthalten. Natürlich könnte das bei der hier in Rede stehenden Sulfit-Oxydation gefundene Dithionat seine Entstehung auch einer Einwirkung bereits entstandener *N*-Pyridinium-sulfonsäure auf noch nicht oxydiertes Sulfit verdanken.

Nehmen wir für die Sulfit-Oxydation in Gegenwart von Pyridin einen Reaktions-Mechanismus unter intermediärer Bildung von Schwefeltrioxyd als gegeben an, so könnte ein solcher auch für die nicht in Gegenwart von Pyridin vorgenommene Sulfit-Oxydation seine Gültigkeit haben. Die Bildung der entsprechenden Oxydationsprodukte: Dithionsäure und Schwefelsäure wäre danach als eine Reaktion von Schwefeltrioxyd auf Sulfit bzw. Wasser nach den Gleichungen 9 und 8 aufzufassen.

Außer durch die Annahme von intermediär auftretendem Schwefeltrioxyd kann die Bildung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure bei der Sulfit-Oxydation in Gegenwart von Pyridin auch auf eine direkte Reaktion von Pyridin und Monothionsäure-Ion, z. B. nach Gleichung 10:



zurückgeführt werden, die einer Disproportionierung der Monothionsäure unter direkter Beteiligung von Pyridin entspricht.

Die Untersuchungen über die Sulfit-Oxydation in Anwesenheit von Pyridin oder ähnlich wirkenden Stoffen sollen fortgeführt werden, wobei auch andere Oxydationsmittel als Kupfer(II)-salze zur Anwendung kommen sollen. Es konnte bereits jetzt qualitativ festgestellt werden, daß die verschiedensten Oxydationsmittel in Gegenwart von Pyridin stets Anlaß zur Bildung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure geben. In diesem Zusammenhang muß auch auf eine andere, allerdings schon bekannte Reaktion hingewiesen werden, nämlich auf die von H. Leuchs und Mitarbeitern<sup>\*)</sup> gefundene, eigenartige Sulfonierung von Strychnin und Brucin durch schweflige Säure bei Gegenwart von Mangandioxyd, die wahrscheinlich unter ganz ähnlichen Gesichtspunkten zu betrachten ist wie die Sulfonierungs-Reaktionen bei der Oxydation von Alkalisulfit.

### Beschreibung der Versuche.

Die zur Verwendung kommende Kupfersulfat-Lösung war  $\frac{1}{1}$ -molar, die Natriumsulfit-Lösung annähernd  $\frac{1}{1}$ -molar. Zur Ausführung der Sulfit-Oxydation stellt man z. B. aus 10 ccm Kupfersulfat-Lösung und 10 ccm Pyridin die tiefblaue Lösung des Kupfer(II)-pyridin-sulfat-Komplexes dar und versetzt diese Lösung nach Kühlung in Eiswasser unter Umschwenken in einem Gusse mit 5 ccm der ebenfalls eiskalten Natriumsulfit-Lösung. Die so entstandene, hellgrünliche Reaktionsflüssigkeit, aus der sich etwas Natriumsulfat krystallinisch abscheidet, wird jetzt unter fortdauernder Kühlung zur Identifizierung und Bestimmung der gebildeten *N*-Pyridinium-sulfonsäure sofort mit dem entsprechenden Reagens umgesetzt.

Umsetzung mit Natronlauge: Die umzusetzende Lösung wurde dargestellt aus 10 ccm Kupfersulfat-Lösung, 10 ccm Pyridin und 5 ccm Natriumsulfit-Lösung (Gehalt: 1.0929 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$  und 0.0554 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Man gibt 8 ccm eiskalte 20-proz. Natronlauge hinzu — es scheidet sich ein gelber Niederschlag ( $\text{CuOH}$ ) aus —, läßt 20 Min. auf Eis stehen und zentrifugiert. Die Flüssigkeit besteht aus zwei Schichten: einer roten pyridinischen und einer bräunlichen wäßrigen und enthält die Alkalisalze der Glutaconaldehyd-Derivate. Sie wird mit 7.5 g Anilin und unter Eiskühlung mit 20 ccm 24-proz. Salzsäure versetzt, worauf sich das Dianil-

\*) B. 41, 4393 [1908], 42, 2681, 3067 [1909], 44, 3049 [1911], 45, 3686 [1912].

Chlorhydrat des Glutaconaldehyds sofort als Brei carminroter Kristallnadelchen ausscheidet. Der abzentrifugierte, gelbe Niederschlag ( $\text{CuOH}$ ) von der mit Natronlauge behandelten Versuchslösung wird mit Wasser durchgerührt. Man zentrifugiert, behandelt den Niederschlag wieder mit Wasser und zentrifugiert abermals. Die so gewonnenen, vereinigten Waschwässer werden in der Kälte mit etwa 1 g Anilin und der entsprechenden Menge Salzsäure versetzt, um aus ihnen noch etwas Glutaconaldehyd-dianil-Chlorhydrat zu gewinnen. Die beiden es enthaltenden Flüssigkeiten läßt man am besten über Nacht stehen; dann wird abgesaugt, das Dianil-Chlorhydrat mit kalter verd. Salzsäure nachgewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet: Ausbeute 0.7 g  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2, \text{HCl} + 4 \text{H}_2\text{O}$ , d. s. 45.3% der bei quantitativem Umsatz theoretisch möglichen Menge.

Das getrocknete salzsaure Dianil schmilzt bei  $176^\circ$  (unkorr.). Den gleichen Schmelzpunkt (auch in der Mischprobe) hat, wie erst in vorliegender Arbeit festgestellt wurde, auch ein aus dem Natriumsalz des *enol*-Glutaconaldehydes dargestelltes Vergleichspräparat<sup>9)</sup>, wenn es nicht umkristallisiert wird. Nur im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxid getrocknet, enthält die Verbindung 4 Mol. Krystallwasser, von dem sie beim Trocknen in der Trockenpistole bei  $65^\circ$   $3\frac{1}{2}$  Mol. abgibt.

0.3177 g Sbst.: 0.0536 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Ber. für  $3\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ : 0.0561 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.465 mg Sbst.: 8.840 mg  $\text{CO}_2$ , 1.940 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.278 mg Sbst.: 0.273 ccm N ( $19^\circ$ , 759 mm).  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2, \text{HCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 69.48, H 6.18, N 9.54. Gef. C 69.58, H 6.26, N 9.72.

Nach Umkristallisieren aus Methylalkohol schmilzt das Dianil-Chlorhydrat, auch das bei dem in Rede stehenden Versuch erhaltene, bei  $140^\circ$  (unkorr.), hat also den in der Literatur<sup>9)</sup> angegebenen Schmelzpunkt, der ja an aus Methanol umkristallisierten Produkten bestimmt wurde. Auch in der Mischprobe mit dem aus Glutaconaldehyd dargestellten und aus Methanol umkristallisierten Vergleichspräparat ist der Schmelzpunkt  $140^\circ$  (unkorr.).

Die Filtrate vom Dianil-Chlorhydrat und seine Waschwässer — man löst darin auch das abzentrifugierte Cuprohydroxyd auf — füllt man auf 250 ccm auf und bestimmt in je 20 ccm dieser Lösung die darin enthaltene Schwefelsäure und Amino-sulfonsäure.

Die Schwefelsäure findet man in der entsprechend verdünnten Probe durch Füllen mit Bariumchlorid bei Raum-Temperatur. Fällung I: 0.2192 g  $\text{BaSO}_4$ . Zur Bestimmung der Amino-sulfonsäure führt man diese erst in der verdünnten salzsauren Lösung durch Zugabe von Ammoniumnitrit in Schwefelsäure über. Man kocht auf, um die Diazotierungsprodukte des Anilins und noch in Lösung gebliebenen Glutaconaldehyd-anils zu verharzen, filtriert ab und fällt mit Bariumchlorid die ursprünglich in der Lösung vorhandene und die aus Amino-sulfonsäure entstandene Schwefelsäure. Fällung II: 0.2670 g  $\text{BaSO}_4$ . Die der Amino-sulfonsäure entsprechende Menge Bariumsulfat findet man dann als Differenz von Fällung I und II. Ihrer (in 250 ccm enthaltenen) Gesamtmenge entspricht die Menge der bei der Sulfit-Oxydation in Gegenwart von Pyridin entstandenen und durch Alkali zum Natriumsalz des *enol*-Glutaconaldehyds und Amino-sulfonsäure abgebauten *N*-Pyridinium-sulfonsäure.

Man findet so, daß 59.06% des angewandten Natriumsulfites in *N*-Pyridinium-sulfonsäure übergegangen sind.

Die bei der Sulfit-Oxydation daneben gebildete Schwefelsäure erhält man (als Bariumsulfat), wenn man von dem Bariumsulfat der Fällung I, auf 250 ccm umgerechnet, die Mengen abzieht, die dem im gebrauchten Sulfit als Verunreinigung enthaltenen Natriumsulfat und dem angewandten Kupfersulfat entsprechen.

<sup>9)</sup> B. 57, 1626 [1924].

Die Berechnung ergibt, daß 31% des Natriumsulfits in Sulfat übergegangen sein müssen. Der an 100 fehlende Rest des Sulfits (10%) muß dann in Dithionat übergegangen sein. Die hier indirekt gefundene Dithionat-Ausbeute steht mit den in den folgenden Versuchen direkt ermittelten Ausbeuten in bester Übereinstimmung.

Umsetzung mit Ammoniak: Die Reaktionsflüssigkeit wurde aus 10 ccm Kupfersulfat-Lösung, 10 ccm Pyridin und 5 ccm Natriumsulfit-Lösung (1.0929 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  und 0.0554 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) dargestellt und sofort unter Eiskühlung mit 20 ccm eiskaltem 25-proz. Ammoniak-Wasser umgesetzt. Man ließ 25 Min. auf Eis stehen, darauf noch einige Zeit bei Raum-Temperatur und füllte schließlich auf 250 ccm auf.

In je 50 ccm der Lösung bestimmte man nach entsprechender Verdünnung und Ansäuern mit Salzsäure Schwefelsäure durch Fällern mit Bariumchlorid bei Zimmer-Temperatur (Fällung I: 0.5519 g  $\text{BaSO}_4$ ) und Amino-sulfonsäure nach ihrer Überführung in Schwefelsäure durch Zugabe von Ammoniumnitrit zusammen mit der in Lösung schon vorhandenen, Fällung I entsprechenden Schwefelsäure durch Ausfällen mit Bariumchlorid in der Siedehitze (Fällung II: 0.6703 g  $\text{BaSO}_4$ ). Die tatsächlich vorhandene Menge Amino-sulfonsäure entspricht der Differenz der beiden Bariumsulfat-Fällungen I und II, und ihre (auf 250 ccm umgerechnete) Gesamtmenge ist der Menge *N*-Pyridinium-sulfonsäure äquivalent, die bei der Sulfit-Oxydation in der oben beschriebenen Versuchslösung entsteht.

In der angegebenen Weise berechnet sich aus den Bariumsulfat-Fällungen I und II und der angewandten Menge Natriumsulfit (1.0929 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ ), daß 58.51% des Sulfites zur Bildung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure verbraucht, und aus Fällung I unter Berücksichtigung der Mengen des angewandten Kupfersulfates und des im Natriumsulfit als Verunreinigung vorhandenen Natriumsulfates, daß neben der Bildung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure noch 33.03% des Sulfites zu Sulfat oxydiert worden sind.

In dem Filtrat von Fällung II wurde auch noch die bei der Reaktion gebildete Menge Dithionat ermittelt, und zwar nach einer von Baubigny<sup>10)</sup> angegebenen Methode. Man versetzt zur Fällung der überschüssigen Barium-Ionen mit Soda-Lösung im Überschuß, filtriert vom ausgeschiedenen Bariumcarbonat ab, engt auf dem Wasserbade bis zur Entfernung von Pyridin und Ammoniak ein, fällt Kupferhydroxyd mit Natronlauge aus, dampft das Filtrat unter Zugabe von 1 g Kaliumnitrat ein und schmilzt schließlich im Porzellantiegel bis zur Dünflüssigkeit. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, einige Zeit zum Sieden erhitzt, filtriert (zur Entfernung der aus dem Tiegel stammenden Kieselsäure) und dann die durch den beschriebenen Aufschluß aus Dithionat gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Es wurden 0.0193 g  $\text{BaSO}_4$  gefunden. Daraus berechnet sich eine Dithionat-Ausbeute von 9.54%, bezogen auf das angewandte Natriumsulfit.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Reaktionslösung in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, aus Kupfersulfat, Pyridin und Natriumsulfit dargestellt, dann aber nicht mit 20 ccm, sondern mit 30 ccm 25-proz. Ammoniak-Wasser umgesetzt. Wieder füllte man auf 250 ccm auf und bestimmte in je 50 ccm Schwefelsäure und Amino-sulfonsäure. Gefunden: Fällung I: 0.5508 g  $\text{BaSO}_4$  und Fällung II: 0.6727 g  $\text{BaSO}_4$ . Daraus ergeben sich Ausbeuten an *N*-Pyridinium-sulfonsäure und Sulfat zu 60.24% bzw. 32.49%, bezogen auf die angewandte Menge Natriumsulfit.

<sup>10)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] 20, 25 [1910].

Bei einem dritten Versuch wurde die Reaktionslösung in sonst gleicher Weise aus 5 ccm  $\frac{1}{1}$ -molarer Kupfersulfat-Lösung, 5 ccm Pyridin und 3.1 ccm Natriumsulfit-Lösung ( $0.6776 \text{ g Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  und  $0.0343 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$ ) dargestellt. Das molare Verhältnis von Kupfersulfat zu Natriumsulfit war in diesem Falle 2:1.07. Man setzte mit 15 ccm 25-proz. Ammoniak-Wasser um, füllte auf 100 ccm auf und bestimmte in je 20 ccm der Lösung wie in den vorhergehenden Versuchen Schwefelsäure (Fällung I:  $0.2908 \text{ g BaSO}_4$ ) und Schwefelsäure + Amino-sulfonsäure (Fällung II:  $0.3574 \text{ g BaSO}_4$ ). Aus den erhaltenen Bariumsulfat-Mengen berechnen sich Ausbeuten an *N*-Pyridinium-sulfonsäure zu 53.1 % und an Sulfat zu 36.7 %. Die Dithionat-Ausbeute wurde bei diesem Versuch nicht im Filtrat von Fällung II, sondern in einem besonderen, ebenfalls 20 ccm betragenden Anteil der auf 100 ccm aufgefüllten Reaktionslösung ermittelt.

Nach Verdünnen wurde mit Salpetersäure angesäuert, Ammoniumnitrit zur Zersetzung der Amino-sulfonsäure hinzugegeben, schwach erwärmt und nach einigen Min. mit Natronlauge alkalisch gemacht. Man entfernte durch Erwärmen auf dem Wasserbade Pyridin und Ammoniak, versetzte mit Bariumnitrat und filtrierte vom ausgefällten Bariumsulfat und Kupferoxyd ab. Dann leitete man in das Filtrat Kohlensäure ein, gab Soda-Lösung hinzu, filtrierte vom Bariumcarbonat ab, dampfte ein und verschmolz den trocknen Rückstand im Platintiegel. In der mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Schmelze wurde schließlich die durch den Aufschluß aus Dithionat entstandene Schwefelsäure durch Fällern mit Bariumchlorid bestimmt. Gefunden:  $0.0135 \text{ g BaSO}_4$ , d. h. 10.7 % des angewandten Sulfits sind bei der Sulfit-Oxydation in Dithionat übergegangen.

Hydrolytische Spaltung der gebildeten *N*-Pyridinium-sulfonsäure: 10 ccm Kupfersulfat-Lösung, 10 ccm Pyridin und 5 ccm Natriumsulfit-Lösung ( $1.0929 \text{ g Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  und  $0.0554 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$ ) wurden wie üblich umgesetzt. Man beließ 15 Min. auf Eis und bestimmte in 10 ccm der auf 50 ccm aufgefüllten Lösung nach Ansäuern mit Salzsäure durch Fällern mit Bariumchlorid bei Raum-Temperatur die in der Lösung vorhandene Schwefelsäure, wobei man zur völligen Ausfällung des Bariumsulfates mehrere Stunden stehen ließ. Gef.  $0.6786 \text{ g BaSO}_4$ . Berechnet als Summe der Mengen des angewandten Kupfersulfates, des im Sulfit befindlichen Natriumsulfates und der durch Oxydation von Sulfit direkt und über die zunächst gebildete *N*-Pyridinium-sulfonsäure durch Hydrolyse entstandenen Schwefelsäure:  $0.6874 \text{ g BaSO}_4$ . Die fehlende Differenz entfällt auf die bei der Reaktion gebildete Dithionsäure. Das Filtrat der Bariumsulfat-Fällung reagiert weder mit Natronlauge, noch mit Ammoniak im Sinne etwa noch vorhandener *N*-Pyridinium-sulfonsäure.

Umsetzung mit Natriumsulfit: Für die Ausbeute an Dithionat erwies sich das Arbeiten bei Raum-Temperatur als am günstigsten. Die tiefblaue Lösung von 10 ccm  $\frac{1}{1}$ -molarer Kupfersulfat-Lösung (1 Mol.) und 10 ccm Pyridin wurde bei  $20^\circ$  mit  $12.4 \text{ ccm}$  Natriumsulfit-Lösung ( $2.7104 \text{ g Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ , ca. 1 Mol.) versetzt. Die entstandene hellgrüne Reaktionsflüssigkeit blieb einige Stdn. stehen und wurde dann auf 250 ccm aufgefüllt.

Die Dithionat-Ausbeute wurde in 50 ccm bestimmt. Man versetzte mit Natronlauge, wobei Cuprohydroxyd ausfiel, und zugleich mit Bariumnitrat im Überschuß, um Sulfit und Sulfat auszufällen. Aus dem Filtrat wurde das überschüssige Barium durch Einleiten von Kohlensäure und Zugabe von reichlich Natriumcarbonat ausge-



schieden, das Filtrat unter Hinzufügen von etwas Kaliumnitrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand im Platintiegel verschmolzen und in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Schmelze die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Gef. 0.1011 g BaSO<sub>4</sub>, d. h. 20.1 % des angewandten Natriumsulfites sind in Dithionat übergegangen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft spreche ich für die Unterstützung vorstehender Arbeit meinen verbindlichsten Dank aus.

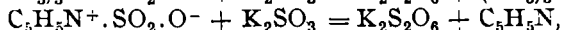
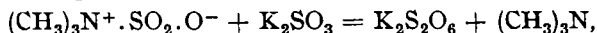
### 322. Paul Baumgarten: Über die Darstellung von Dithionaten durch Sulfonierung von Sulfiten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. September 1932.)

Nach der allgemein angenommenen, von Mendeleejeff<sup>1)</sup> aufgestellten Konstitutionsformel kann man die Dithionsäure als sulfonierte, bei der Sulfonierung in ihrer asymmetrischen Form reagierende schweflige Säure auffassen:  $\text{H} \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{SO}_3 = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ .

Diese Anschauung wird durch die Möglichkeit der Überführung von Alkali-sulfit in Alkali-dithionat durch bestimmte Sulfonierungsmittel bestens gestützt. Die in dieser Richtung ausgeführten und hier beschriebenen Sulfonierungs-Reaktionen wurden in wäßriger Lösung von Kaliumsulfit unter Verwendung von Kalium-pyrosulfat oder trisubstituierten Sulfamidsäuren als Sulfonierungsmittel vorgenommen. Kalium-pyrosulfat, das nach der Gleichung:  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_3 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$  reagiert, gibt schlechte Ausbeuten an Dithionat. Fast quantitativ hingegen reagieren die trisubstituierten Sulfamidsäuren, wie z. B. die Trimethylsulfamidsäure —  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O}^-$  — oder die *N*-Pyridinium-sulfonsäure —  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O}^-$  —, Verbindungen, die z. B. aus tertiärem Amin und Schwefeltrioxyd oder solches abspaltenden Mitteln, wie Chlor-sulfonsäure, leicht dargestellt werden können. Ihre Reaktion mit Sulfit verläuft nach den Gleichungen:



und führt nur zu tertiärem Amin als weiterem Reaktionsprodukt — die Hydrolyse der trisubstituierten Sulfamidsäuren zu tertiärem Amin und Schwefelsäure ist nur unbedeutend —, so daß die Hauptmenge des entstandenen Dithionates, wie im Falle des ziemlich schwer löslichen Kaliumdithionates, sofort in größter Reinheit gewonnen werden kann.

#### Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Kalium-dithionat aus Kaliumsulfit und Kalium-pyrosulfat: In eine bicarbonat-alkalische Lösung von Kaliumsulfit (1.5 Mol.), dargestellt durch Lösen von 6.6 g Kalium-metabisulfit und 18 g Kaliumbicarbonat in 75 ccm Wasser, wurden bei einer Temperatur von 10° 17 g gepulvertes, ungefähr 60-proz. Kalium-pyrosulfat (1 Mol.) unter Rühren eingetragen. Man beließ unter weiterem Rühren zuerst ½ Stde. bei 10°, dann 5 Stdn. bei ungefähr 20°. Danach löste man das ausgeschiedene

<sup>1)</sup> B. 3, 871 [1870].