

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

1936, Nr. 2.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

5. Februar.

## 41. Paul Baumgarten: Über die Autoxydation wäßriger Sulfite-Lösungen in Gegenwart von Pyridin. Ein Beitrag zum Reaktions-Mechanismus der Sulfite-Autoxydation (II. Mitteil. über die Oxydation wäßriger Sulfite-Lösungen in Gegenwart von Pyridin).

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

(Eingegangen am 19. Dezember 1935.)

In einer I. Mitteil.<sup>1)</sup> ist über die Oxydation von Alkalisulfite in wäßrig-pyridinischer Lösung durch Kupfer(II)-salz berichtet worden. Die Hauptreaktion besteht hier in einer sulfonierenden Wirkung des sich oxydierenden Sulfits auf Pyridin, wobei im Sinne des Schemas:

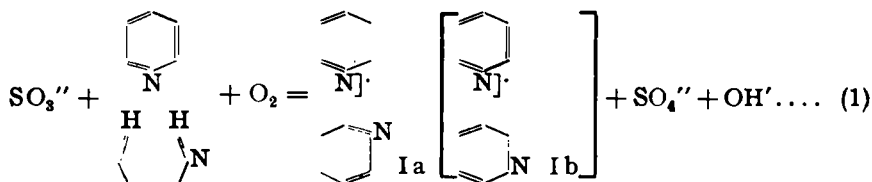
$2 \text{Cu}^{++} + \text{SO}_3^{--} + \text{C}_5\text{H}_5\text{N} = 2 \text{Cu}^+ + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{SO}_3^-$  N-Pyridinium-sulfonsäure gebildet wird, d. i. eine Verbindung, die für gewöhnlich nur aus Pyridin und Schwefeltrioxyd oder dieses abspaltenden Stoffen entsteht.

Auch bei der in vorliegender Arbeit abgehandelten Sulfite-Autoxydation in Anwesenheit von Pyridin tritt diese für den Mechanismus der Sulfite-Oxydation bemerkenswerte Umsetzung ein. Im Falle der Autoxydation ist aber noch eine weitere Reaktion zu beobachten, die unter oxydativer Verkettung je zweier Moleküle Pyridin zur Bildung eines Gemisches von 2-Pyridyl- und 3-Pyridyl-pyridinium-salz (Ia und Ib) führt. Beide Reaktionen sind mit der Sulfite-Autoxydation eng verknüpft. Sie gestatten einen tieferen Einblick in den Mechanismus dieser Autoxydation, als es sonst möglich ist, und liefern so neue Beiträge zu ihrer Theorie. Erforderlich war hierzu eine Untersuchung des durch die Gegenwart von Pyridin bedingten Einflusses auf die Geschwindigkeit der Sulfite-Autoxydation.

### 1) Die zur Bildung von 2-Pyridyl- und 3-Pyridyl-pyridiniumsalz führende Reaktion.

Bei dieser Reaktion erfolgt im Sinne des Schemas 1 eine oxydative Verkettung je eines Pyridin-Moleküles in 1-Stellung mit einem zweiten Pyridin-Molekül sowohl in 2- als auch in 3-Stellung, wobei es zur Bildung von 2-Pyridyl- und 3-Pyridyl-pyridinium-Ion (Ia, Ib) kommt. Daneben treten noch geringe Mengen Ammoniak auf, die offenbar durch weitgehenden Abbau von Pyridin entstehen:

<sup>1)</sup> P. Baumgarten, B. **65**, 1637 [1932].



Zu den gleichen Reaktionsprodukten gelangt man übrigens bei der Oxydation von Pyridin mittels Kaliumpersulfats in wäßriger Lösung. In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> ist zwar nur die Isolierung eines 2-Pyridylpyridinium-salzes beschrieben worden. Wie aber neuerdings gefunden und worüber noch in einer anderen Arbeit zu berichten sein wird, kommt es auch bei der Oxydation mit Persulfat zur Bildung eines 3-Pyridylpyridinium-salzes. Auch hier konnte das Auftreten kleiner Mengen Ammoniak festgestellt werden.

Die oxydative Verkettung zweier Moleküle Pyridin in der sich autoxydierenden Sulfite-Lösung geht mit größter Leichtigkeit vor sich. Sie ist schon deutlich zu beobachten, wenn man eine wäßrige, beispielsweise 0.2-molare Lösung von schwefliger Säure, Bisulfite oder Sulfite in Anwesenheit von genügend Pyridin (z. B. 1.6 Mol/Liter) nur ein paar Sekunden (bei ungefähr 25°) mit Luft schüttelt. Versetzt man nämlich die Reaktionsflüssigkeit jetzt mit 15-proz. Natronlauge, so tritt mit der Ausscheidung von Pyridin starke Gelbfärbung der pyridinischen und schwächere der wäßrigen Schicht auf. Diese Farbreaktion bleibt annähernd gleich stark auch dann bestehen, wenn die an der Luft geschüttelte Versuchslösung vor der Zugabe von Natronlauge zum Sieden erhitzt wird, wobei etwa noch vorhandene im Verlaufe der Autoxydation gleichfalls gebildete *N*-Pyridinium-sulfonsäure (s. Abschnitt 2) der Zerstörung anheimfällt.

Das Auftreten der Farbreaktion ist die Folge einer durch die Natronlauge bedingten Aufspaltung der bei der induzierten Oxydation entstandenen Pyridylpyridinium-verbindungen<sup>3)</sup>. Wesentlich empfindlicher läßt sich der Nachweis noch dadurch gestalten, daß man zu der alkalischen Lösung erst Anilin und darauf konz. Salzsäure im Überschuß hinzusetzt<sup>3)</sup>. Es bildet sich das intensiv gefärbte Glutaconaldehyd-dianil-Chlorhydrat, das schon bei geringen Konzentrationen als roter, feinkrystalliner Niederschlag ausfällt.

Bei längerem Schütteln der ursprünglichen wäßrig-pyridinischen Sulfite-Lösung mit Luft vertieft sich nach der Behandlung mit Natronlauge ihre Farbe nach Gelbrot, und nach Zugabe von Anilin und konz. Salzsäure kann sich aus der intensiv roten Lösung ein krystallinischer Niederschlag des Dianil-Chlorhydrates abscheiden.

Daß die Bildung der Pyridylpyridinium-salze tatsächlich mit der Autoxydation von Sulfite verknüpft ist, zeigt das Verhalten einer mit ausgekochtem Wasser bereiteten Sulfite-Pyridin-Lösung, die unter Kohlensäure aufbewahrt wird. Selbst nach mehrstündigem Stehenlassen zeigt diese Lösung, mit Natronlauge versetzt, nur ganz schwache Gelbfärbung und

<sup>2)</sup> P. Baumgarten u. E. Dammann, B. **66**, 1633 [1933].

<sup>3)</sup> P. Baumgarten u. E. Dammann, a. a. O. Auch für die Salze des 3-Pyridylpyridiniums konnte eine ganz analog verlaufende Aufspaltungs-Reaktion nachgewiesen werden.

entsprechend sehr schwache Dianil-Reaktion, deren Ursache sicherlich nur auf noch in der Reaktionsflüssigkeit verbliebene Sauerstoff-Spuren zurückzuführen ist.

Die Identifizierung der bei der induzierten Oxydation von Pyridin entstehenden Produkte geschah an den isolierten Verbindungen selbst. Für ihre Darstellung waren aber erst die günstigsten Bildungs-Bedingungen zu ermitteln. Die Ausbeute an diesen Stoffen hängt (in Gegenwart von genügend Pyridin) sehr von der Konzentration des sich autoxydierenden Sulfids ab, und zwar ist sie umso niedriger, je höher die Konzentration an Sulfid ist. So läßt eine in bezug auf Schwefeldioxyd 1-molare und auf Pyridin 4-molare wäßrige Lösung bei ungefähr 25° trotz schnell vor sich gehender Sauerstoff-Aufnahme, nachdem etwa die Hälfte der schwefligen Säure autoxydiert ist, mittels der oben beschriebenen Farbreaktion nur Spuren der Oxydationsprodukte des Pyridins erkennen. Andererseits zeigt eine 1.6 Mol/Liter Pyridin enthaltende 0.2-molare Lösung von schwefliger Säure nach entsprechendem Schütteln in Sauerstoff ein wesentlich stärkeres Auftreten dieser Verbindungen. Um sie nun in hinreichender Menge fassen zu können, wird man bei gleichbleibender Konzentration von Pyridin diejenige von schwefliger Säure dauernd gering halten müssen. Das läßt sich am besten dadurch erreichen, daß man durch eine wäßrige Lösung von Pyridin unter Rühren oder Schütteln einen mit geringen Mengen Schwefeldioxyd beladenen Luft- oder Sauerstoff-Strom hindurchschickt oder eine wäßrige Lösung von schwefliger Säure oder Bisulfid unter gleichzeitigem Hindurchleiten von Luft oder Sauerstoff langsam eintropfen läßt. Unter diesen Bedingungen gelang es, die als Oxydationsprodukte auftretenden 2-Pyridyl- und 3-Pyridyl-pyridinium-salze in einer Ausbeute von 1.7%, bezogen auf die autoxydierte schweflige Säure, zu gewinnen. Sie wurden als Perchlorate isoliert.

Isolierung der bei der Autoxydation gebildeten 2-Pyridyl- und 3-Pyridyl-pyridinium-salze als Perchlorate: In eine Lösung von 75 ccm frisch destilliertem Pyridin in 500 ccm Wasser wurde bei ungefähr 20° unter heftigem Rühren ein mit Schwefeldioxyd beladener Luftstrom durch ein Einleitungsrohr mit Glasfilter-Platte eingeleitet, so daß unter Schaumbildung gute Durchmischung der Luft mit der Reaktionsflüssigkeit eintrat. Einen passenden Luftstrom einigermaßen konstanten Schwefeldioxyd-Gehaltes erhielt man durch so schnelles Hindurchschicken von Luft durch eine Calciumbisulfid-Lösung, daß die Blasen gerade noch zu zählen waren. Die Calciumbisulfid-Lösung wurde durch Auflösen einer wäßrigen Suspension von Calciumcarbonat oder Dicalciumphosphat mit Hilfe von Schwefeldioxyd und Vertreiben des dazu benötigten Überschusses mit Luft bis zur gerade beginnenden Ausfällung eines Niederschlages hergestellt<sup>4)</sup>. War die Lösung an Schwefeldioxyd erschöpft, so konnte durch Wiederauflösen des entstandenen Niederschlages in schwefliger Säure und Vertreiben des überschüssigen Schwefeldioxyds die Calciumbisulfid-Lösung regeneriert werden. Der mit Schwefeldioxyd beladene Luftstrom wurde im ganzen ungefähr 35 Stdn. eingeleitet, hin und wieder durch mehrstündiges Einleiten eines reinen Luftstroms unterbrochen. Auch zum Schluß wurde noch gegen 10 Stdn. nur Luft hindurchgeschickt.

<sup>4)</sup> E. Thilo, Ztschr. physikal. Chem. (A) 148, 361 [1930].

Die erhaltene gelblich-braune Reaktionsflüssigkeit wurde zur Entfernung der Hauptmenge freien Pyridins 10-mal ausgeäthert und dann heiß unter Zusatz von etwas Tierkohle mit einer gerade hinreichenden Menge einer heißen 10-proz. Bariumchlorid-Lösung versetzt. Der hauptsächlich aus Bariumsulfat bestehende Niederschlag wurde abgesaugt und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingengt. Man machte mit Natriumbicarbonat zur Freisetzung salzartig gebundenen Pyridins alkalisch, saugte einen etwaigen Überschuß von Bicarbonat ab und ätherte das Filtrat bis zur restlosen Entfernung des freigesetzten Pyridins ungefähr 10-mal aus. Jetzt säuerte man mit konz. Salzsäure (gegen Congo) an, engte bis zur vollständigen Krystallisation ein, zerrieb den Rückstand und extrahierte ihn mehrmals erschöpfend mit heißem Alkohol. Den alkoholischen Auszug dampfte man völlig ein, nahm den Rückstand in absol. Alkohol auf, filtrierte, wenn nötig, und verdampfte den Alkohol abermals restlos. Der Rückstand wurde in einigen ccm 20-proz. Perchlorsäure gelöst, wobei sich bald Krystalle ausschieden. Man beließ noch 1 Stde. auf Eis und saugte dann ab. Man erhielt 170 mg eines Perchlorates vom Schmp. etwa 200—225°. Außer dieser ersten Fraktion konnte man durch genügendes Einengen der Mutterlauge noch als zweite ein Perchlorat vom ungefähren Schmp. 260—270° in einer Ausbeute von 120 mg gewinnen. Bei weiterem Einengen krystallisierte schließlich Ammonium-perchlorat in geringer Menge aus.

In gleicher Weise, wie eben beschrieben, wurden noch zwei Ansätze aufgearbeitet und dabei jeweils zwei Fraktionen mit ähnlichen Schmelzpunkten erhalten. Im ganzen wurden 490 mg Perchlorat vom Schmp. 200° bis 230° als Fraktion I und 330 mg Perchlorat vom Schmp. 260—270° als Fraktion II gewonnen. Diese beiden Fraktionen wurden sodann einer fraktionierten Krystallisation unterworfen. Aus Fraktion I erhielt man ein Perchlorat vom Schmp. 210—212°, das in allen Eigenschaften mit denen des 2-Pyridyl-pyridinium-monoperchlorates übereinstimmte und auch im Gemisch mit einem Vergleichs-Präparat<sup>5)</sup> keine Schmelzpunkts-Erniedrigung gab.

2.827 mg Sbst.: 0.255 ccm N (23°, 773 mm).

$C_{10}H_8N_2ClO_4$ . Ber. N 10.92. Gef. N 10.58.

Aus Fraktion II und einer Mutterlauge von Fraktion I stellte man mehrere Fraktionen (zusammen 320 mg) vom Schmp. 270—275° her, die, vereint, nochmals fraktioniert wurden und schließlich ein Perchlorat vom Schmp. 275° (nach vorherigem Sintern und unt. Zers.) ergaben. Es glich in allen Eigenschaften (Misch-Schmp.) einem auf anderem Wege gewonnenen Präparat des 3-Pyridyl-pyridinium-diperchlorates.

3.169 mg Sbst.: 0.211 ccm N (26.5°, 773 mm).

$C_{10}H_{10}N_2(ClO_4)_2$ . Ber. N 7.85. Gef. N 7.72.

Ein anderer Versuch, der zur Bestimmung der Ausbeute dienen sollte, wurde unter Verwendung von Natriumbisulfid durchgeführt.  $\frac{1}{20}$  Mol. kryst. Natriumsulfid wurde in 50 ccm Wasser gelöst und mit 50 ccm 1-n. Schwefelsäure versetzt. Die so erhaltene Natriumbisulfid-Lösung ließ man ganz langsam während 21 Stdn. in eine Lösung von 75 ccm

<sup>5)</sup> Ein vielfach umkrystallisiertes 2-Pyridyl-pyridinium-monoperchlorat anderer Herstellung schmolz bei 211.5—212.5° (Kupfer-Block) und nicht, wie a. a. O. angegeben, bei 214°.

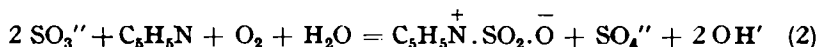
frisch destilliertem Pyridin in 400 ccm Wasser tropfen. Dabei wurde durch ein Glasfilter-Gaseinleitungsrohr ein lebhafter Sauerstoff-Strom unter gutem Rühren eingeleitet, ein Verfahren, das auch noch 8 Stdn. nach Beendigung des Zutropfens von Bisulfit-Lösung weitergeführt wurde.

Nach Schluß der Oxydation war das Bisulfit bis auf 1.3% in Sulfat umgewandelt. 46.5 ccm der auf 600 ccm aufgefüllten Reaktionsflüssigkeit entsprachen 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung.

Zur Ausbeute-Bestimmung wurden 350 ccm der auf 600 ccm aufgefüllten Versuchslösung in genau der gleichen Weise aufgearbeitet, wie oben beschrieben. Der nach dem zweiten Verdampfen von Alkohol erhaltene Rückstand wurde in 2.5 ccm 20-proz. Perchlorsäure aufgenommen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden nach einstündigem Stehen auf Eis abgesaugt, und man erhielt 150 mg eines Gemisches von 2-Pyridyl- und 3-Pyridyl-pyridinium-perchlorat mit dem Schmp. 190—240°. Beim Einengen gewann man noch eine geringe Menge farbloser Krystalle, die auch bei 280° nur teilweise geschmolzen waren. Sie bestanden größtenteils aus Ammoniumperchlorat. Dieses löste sich beim Behandeln mit wenig Wasser, und es hinterblieben etwa 5 mg ziemlich reines 3-Pyridyl-pyridinium-diperchlorat vom Schmp. 267°. Im ganzen waren also aus  $\frac{1}{20}$  Mol. Bisulfit 155.600/350 mg eines Gemisches entstanden, das, wie aus den vorstehenden Versuchen zu schließen ist, zu ungefähr gleichen Teilen aus den beiden Pyridyl-pyridinium-perchloraten bestand. Stellt man das Mittel ihrer beiden Molekulargewichte in Rechnung, so ergibt sich eine Ausbeute an 2-Pyridyl- und 3-Pyridyl-pyridinium-perchlorat zu rund 1.7% d. Th., bezogen auf das angewandte Natriumsulfit.

## 2) Die zur Bildung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure führende Reaktion.

Diese Reaktion kann summarisch durch Gleichung 2 wiedergegeben werden.



Die hierin gebildete *N*-Pyridinium-sulfonsäure läßt sich nicht wie sonst durch ihr mit Alkalilauge entstehendes Aufspaltungsprodukt, den Glutaconaldehyd, und sein Dianil-Chlorhydrat<sup>6)</sup> nachweisen, weil ja auch die in der Reaktionsflüssigkeit noch vorhandenen Pyridyl-pyridinium-salze eine ähnliche Aufspaltung<sup>7)</sup> erleiden und das gleiche Dianil-Chlorhydrat liefern<sup>8)</sup>. Die *N*-Pyridinium-sulfonsäure wird daher mit Ammoniak<sup>9)</sup> nach der Gleichung:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}^- + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_4 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  zu

<sup>6)</sup> P. Baumgarten, B. **59**, 1166 [1926].

<sup>7)</sup> P. Baumgarten u. E. Dammann, a. a. O.

<sup>8)</sup> Unterwirft man schnell autoxydierte wäßrig-pyridinische Sulfit-Lösungen sofort nach Unterbrechung der Sauerstoff-Aufnahme der Behandlung mit Natronlauge und weiterhin mit Anilin und Salzsäure, so beobachtet man meist einen weit größeren Niederschlag von Glutaconaldehyd-dianil-Chlorhydrat als bei autoxydierten Lösungen, die vor Ausführung der Reaktion mit Natronlauge usw. einige Zeit gestanden haben oder zuvor erwärmt worden sind. Im ersteren Falle ist nämlich außer den Pyridyl-pyridinium-salzen auch noch *N*-Pyridinium-sulfonsäure durch die Reaktion erfaßt worden, während sie sich im letzteren Falle bereits zersetzt hat.

<sup>9)</sup> P. Baumgarten, B. **59**, 1976 [1926].

Amido-sulfonsäure umgesetzt, und diese kann nun neben den anderen Reaktions-Teilnehmern (Sulfat und nicht umgesetztes Sulfit werden als Bariumsalze ausgefällt) leicht durch ihre Reaktion mit salpetriger Säure<sup>10)</sup> identifiziert werden, wobei sie nach der Gleichung:  $\text{NH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H} + \text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$  in Schwefelsäure übergeht.

Eine etwa 0.2-molare, eiskalte Lösung von 17 ccm schwefliger Säure (ungefähr 0.32 g Schwefeldioxyd enthaltend) und 8.2 ccm Pyridin wurde unter Kühlung durch Eiswasser 7 Min. in Sauerstoff geschüttelt. Sauerstoff-Aufnahme: 15.2 ccm (20°, 760 mm). Man setzte sofort mit 11 ccm eiskaltem 25-proz. Ammoniak-Wasser um, ließ 5 Min. auf Eis stehen, dann auf 15–20° anwärmen und füllte schließlich auf 100 ccm auf. 40 ccm dieser Lösung wurden mit 10 ccm 10-proz. Bariumchlorid-Lösung gefällt. Man erlützte kurze Zeit im Wasserbade, zentrifugierte, filtrierte das Zentrifugat, engte 20 ccm des Filtrates fast bis zum Verschwinden des Pyridins ein, nahm in 100 ccm Wasser auf, säuerte mit Salzsäure schwach an und gab 1 ccm etwa 8-proz. Ammoniumnitrit-Lösung hinzu. Es begann sofort ein der vorhandenen Menge *N*-Pyridinium-sulfonsäure äquivalenter Niederschlag von Bariumsulfat auszufallen. Gef. 0.0059 g  $\text{BaSO}_4$ ; umgerechnet auf die auf 100 ccm aufgefüllte, gesamte Versuchs-Lösung: 0.0368 g  $\text{BaSO}_4$ . In dieser Lösung wurde noch nach Ansäuern mit Salzsäure durch Fällung mit 1-proz. Bariumchlorid-Lösung die bei der Autoxydation entstandene Schwefelsäure ermittelt. 10 ccm der Lösung ergaben 0.0293 g  $\text{BaSO}_4$ . Der insgesamt gebildeten Schwefelsäure entsprechen dann 0.2930 g  $\text{BaSO}_4$ , und die insgesamt autoxydierte schweflige Säure ist der Summe der beiden auf die ganze Reaktionsflüssigkeit bezogenen Sulfat-Mengen (0.3298 g  $\text{BaSO}_4$ ) äquivalent. Unter Berücksichtigung der so gefundenen Werte ergibt sich eine Ausbeute an *N*-Pyridinium-sulfonsäure zu 22.3% d. Th., bezogen auf die nach Gleichung 2 autoxydierte schweflige Säure.

Die Ausbeute an *N*-Pyridinium-sulfonsäure muß aber wesentlich höher sein, denn trotz Kühlung wird sich in der wäbrig-pyridinischen Sulfit-Lösung ein nicht unerheblicher Teil der gebildeten *N*-Pyridinium-sulfonsäure schon während des Versuches wieder zersetzen. Hinzukommt u. a., daß ein Teil der zu bestimmenden Amido-sulfonsäure bei der vorherigen Ausfällung von Sulfat und Sulfit als Bariumsalze mit in den Niederschlag geht und so nicht erfaßt wird.

Wird ein anderer Autoxydations-Versuch unter sonst gleichen Bedingungen, aber bei 22° statt 0° ausgeführt, so läßt sich trotz mehr als verdoppelter Sauerstoff-Aufnahme nach Umsatz mit Ammoniak nur noch eine wesentlich geringere Menge von Amido-sulfonsäure nachweisen: Die primär gebildete *N*-Pyridinium-sulfonsäure hat also schon während der Autoxydation größtenteils weiterreagiert. Bei einer gleich angesetzten Versuchs-Lösung, die aber nicht der Autoxydation unterworfen, doch mit Ammoniak-Wasser versetzt und entsprechend weiterbehandelt wird, fällt übrigens der Nachweis von Amido-sulfonsäure eindeutig negativ aus.

### 3) Bisherige Ergebnisse der Theorie über die Sulfit-Autoxydation.

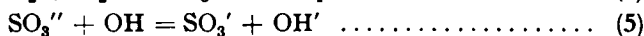
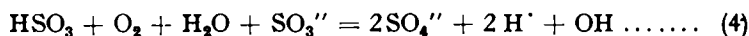
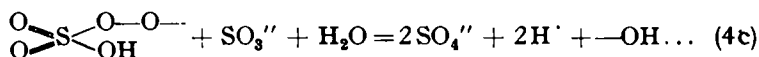
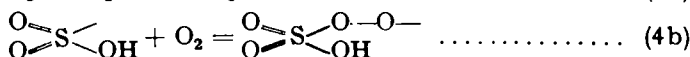
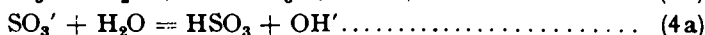
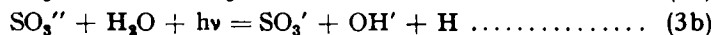
Von Titoff<sup>11)</sup> wurde festgestellt, daß eine Natriumsulfit-Lösung durch Spuren von Kupfer-Salzen autoxydabel wird. Die hier wirksamen Mengen sind so gering, daß bereits die in nicht besonders vorgereinigtem

<sup>10)</sup> P. Baumgarten u. I. Marggraff, B. 68, 1019 [1930].

<sup>11)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 45, 641 [1903].

Wasser stets vorhandenen Metallsalz-Spuren für eine hinreichende Beschleunigung genügen. Auch durch ultraviolettes Licht kann, wie Bäckström<sup>12)</sup> fand, die Sulfit-Autoxydation beschleunigt werden. Diese Entdeckung brachte eine für die Sulfit-Autoxydation besonders wichtige Erkenntnis: die Erkenntnis ihres ketten-mäßigen Verlaufes.

Der Mechanismus der Reaktions-Ketten ist von Franck und Haber<sup>13)</sup> gedeutet worden. Danach werden die Ketten durch Spuren von Cupri-Ionen oder ultraviolettes Licht nach Gleichung 3a oder 3b in Gang gesetzt. Es entsteht hierbei ein Ion  $\text{SO}_3'$ , das Ion eines Radikals, der nach 4a gebildeten schwachen Säure  $\text{SO}_3\text{H}$ , die Monothionsäure genannt wird. Aus ihr kann sich jetzt entweder mit dem gelösten elementaren Sauerstoff zunächst nach 4b ein Moloxyd bilden, das sich dann nach 4c mit Sulfit-Ion und Wasser zu Schwefelsäure und Hydroxyl-Radikal umsetzt, oder sie kann auch direkt nach Gleichung 4 unter Bildung der gleichen Produkte reagieren. Das bei diesen Reaktionen entstandene Radikal Hydroxyl setzt sich schließlich wieder mit Sulfit-Ion um, Monothionsäure-Ion wird zurückgebildet, und so kommt es zu einer fortschreitenden Reaktionskette:



Bekanntlich verlaufen die Ketten weder im stark alkalischen, noch im erheblich sauren Gebiet; in beiden Fällen kommt die Autoxydation zum Stillstand. Die Erklärung für diesen experimentellen Befund sehen Franck und Haber in der für den Reaktionsverlauf unbedingt notwendigen Anwesenheit (Formulierung 4c und 4) sowohl von undissoziierter Monothionsäure als auch von Sulfit-Ion. Die Monothionsäure soll nach der Annahme von Franck und Haber eine schwache Säure sein und wird daher in zu stark alkalischer Lösung dissoziieren, während das Sulfit-Ion umgekehrt in zu saurer Lösung in Bisulfit oder freie Säure übergeht. In beiden Fällen verschwinden also die als reaktionsfähig angenommenen Formen.

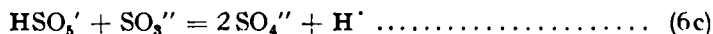
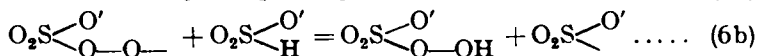
Nach Bäckström<sup>14)</sup> ist diese  $p_H$ -Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit aber anders zu deuten. Nach ihm ist für das Zustandekommen der Autoxydation nicht nur die Anwesenheit von Sulfit, sondern auch von Bisulfit erforderlich. Dieses verschwindet in zu stark alkalischer, jenes in

<sup>12)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1460 [1927], **51**, 90 [1929]; Medd. K. Vetenskaps-Akad. Nobel-Inst. **6**, Nr. 15 u. 16 [1927].

<sup>13)</sup> Ber. Berlin. Akad. Wiss. **1931**, 250; F. Haber, Naturwiss. **19**, 450 [1931].

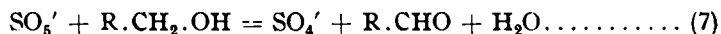
<sup>14)</sup> Ztschr. physikal. Chem. (B) **25**, 122 [1934].

zu saurer Lösung, und daher kommt in beiden Fällen die Autoxydation zum Stillstand. Unter Berücksichtigung dieser und der weiter unten erwähnten Verhältnisse kommt Bäckström zu folgendem Ketten-Mechanismus:



Hiernach verbindet sich (Gleichung 6a) ein nach 3a oder 3b gebildetes Monothionsäure-Ion direkt mit elementarem Sauerstoff zu einem Moloxyd, dem peroxydischen Radikal-Ion  $\text{SO}_5'$ , und dieses dehydriert gemäß 6b ein Bisulfit-Ion. Es entsteht wieder ein Monothionsäure-Ion und damit eine fortlaufende Oxydations-Kette. Als Anschlußreaktion haben wir 6c, den Umsatz von Sulfit- mit dem intermediär auftretenden Sulfomonopersäure-Ion zu Sulfat.

Eine wesentliche Stütze für sein Schema sieht Bäckström in dem Einfluß von Alkoholen auf die Sulfit-Autoxydation, die bekanntlich in einer Hemmung der Autoxydations-Geschwindigkeit besteht. Die Inhibitor-Wirkung der Alkohole ist nämlich mit ihrer Dehydrierung verbunden. Diese Dehydrierung wird ebenfalls durch das aktive Moloxyd bewirkt, und zwar, wie Bäckström annimmt, in Konkurrenz mit der Dehydrierung von Bisulfit-Ionen, so daß bei hohen Bisulfit-Konzentrationen der Einfluß des Inhibitors, des Alkohols, praktisch aufgehoben werden kann. Die Dehydrierung des Alkohols soll nach Schema 7 erfolgen. Es entstehen ein Aldehyd und das Radikal-Ion  $\text{SO}_4'$ , das unter Abbruch oder auch unter Fortsetzung der Kette weiterreagiert. Wegen der hier bestehenden Möglichkeiten sei auf die Ausführungen Bäckströms verwiesen.



#### 4) Über die Inhibitor-Wirkung von Pyridin.

Jede Aussage über den Mechanismus der in Gegenwart von Pyridin verlaufenden Sulfit-Autoxydation hat den Einfluß des Pyridins auf die Autoxydations-Geschwindigkeit zu berücksichtigen. Es ist daher die Frage zu untersuchen, ob Pyridin ähnlich wie ein Alkohol einen Inhibitor-Effekt ausübt. Ein solcher tritt nun beim Pyridin zunächst nicht in Erscheinung. In Bisulfit-Lösungen kann es im Gegenteil die Autoxydations-Geschwindigkeit sogar recht erheblich steigern.

Das zeigt besonders deutlich der Fall einer reinen und einer pyridinhaltigen Natriumbisulfit-Lösung (s. Fig. 1). Während eine reine 0.2-molare Bisulfit-Lösung (5 ccm 1-molare Natriumsulfit-Lösung, 5 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Schwefelsäure und 15 ccm Wasser) kaum meßbare Sauerstoff-Mengen pro Minute aufnimmt (von einer Einzeichnung der die Abzissen-Achse fast berührenden Kurve wurde abgesehen), absorbiert eine ebenfalls 0.2-molare Bisulfit-Lösung, die noch 0.2 Mol/Liter Pyridin enthält (5 ccm 1-molare Sulfit-Lösung, 5 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Schwefelsäure, 0.4 ccm Pyridin und 14.6 ccm Wasser), unter sonst gleichen Versuchs-Bedingungen sehr erhebliche Mengen, wie Kurve I in Fig. 1 zeigt.



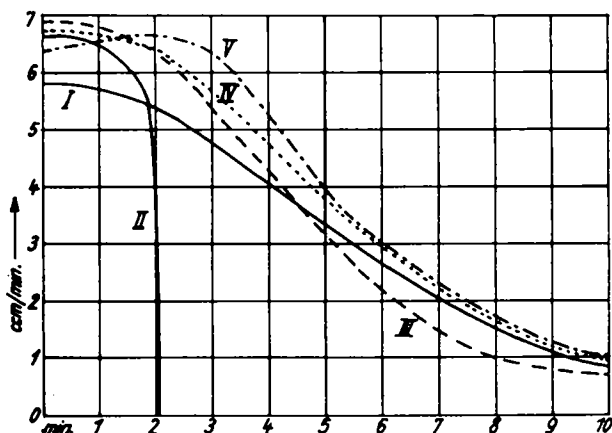


Fig. 1.

Es wurde hier wie auch in den folgenden, jeweils zusammengehörigen Versuchen unter möglichst gleichen äußeren Bedingungen von Temperatur, Druck, Schüttel-Geschwindigkeit und Katalysator-Konzentration (Verwendung desselben Wassers und derselben Reagenzien, um mit einigermaßen konstant bleibenden Schwermetall-(Cu-) Spuren rechnen zu können) bei Tageslicht in Sauerstoff geschüttelt und 1.5 Min. nach Beginn des Schüttelns die in der Minute verbrauchte Sauerstoff-Menge an einer Bürette abgelesen. Die getroffenen Maßnahmen waren für den Zweck der Versuche, den Einfluß des Pyridins-Zusatzes vergleichend festzustellen, hinreichend genau.

Die Ursache für die beschriebene Erscheinung ist zweifellos in dem Basen-Charakter des Pyridins zu suchen. Während eine reine 0.2-molare Bisulfite-Lösung ein  $p_H = 4.5$  aufweist, hat die noch 0.2 Mol/Liter Pyridin enthaltende Lösung ein  $p_H \sim 6.4$ <sup>15)</sup>. Damit ist jedoch eine Änderung des Verhältnisses Bisulfite:Sulfite gegeben. Im  $p_H$ -Bereich um 4.5 besteht die Lösung nahezu quantitativ aus  $SO_3H'$ -Ionen, bei  $p_H = 6.4$  sind neben diesen noch 20%  $SO_3''$ -Ionen<sup>16)</sup> vorhanden. Nach den in Abschnitt 3 gemachten Ausführungen ist aber für das Zustandekommen der Autoxydation einer Sulfite-Lösung die Anwesenheit von Sulfite-Ionen unbedingt erforderlich, und somit wird auch das durch Kurve I in Fig. 1 wiedergegebene Ergebnis verständlich: Pyridin beschleunigt die Autoxydation in vorwiegend bisulfite-haltigen Lösungen durch Erhöhung der Sulfite-Konzentration.

Im gleichen Sinne liegt die Deutung der Kurven II—V in Fig. 1. Kurve II gibt den Verlauf der pro Minute erfolgenden Sauerstoff-Aufnahme bei der Autoxydation einer Lösung, die zu 70% aus Natriumbisulfite und zu 30% aus Natriumsulfite bestand, bei welchem Verhältnis Reinders und Vles<sup>17)</sup> in Gegenwart von Glycerin als Inhibitor ein Maximum in der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet haben. Die Konzentration von Bisulfite + Sulfite war 0.2 Mol/Liter (5 ccm 1-molare Natriumsulfite-Lösung, 3.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure und 16.5 ccm Wasser). Die Kurven III, IV und V geben Versuche mit der gleichen Lösung wieder, die aber noch in bezug auf Pyridin

<sup>15)</sup> Die  $p_H$ -Werte wurden mit dem Folien-Colorimeter nach P. Wulff bestimmt.

<sup>16)</sup> H. W. Albu u. P. Goldfinger, Ztschr. physikal. Chem. (B) 16, 340 [1932].

<sup>17)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 249 [1925].

0.2-, 0.4- bzw. 1.6-molar war. Durch den Pyridin-Zusatz wurde der  $p_H$ -Wert der Sulfite-Bisulfite-Lösung ( $p_H = 6.6$ ) nur wenig erhöht: im Maximum — bei Versuch V — auf 6.9. Man beobachtet daher bei allen Kurven zunächst einen ungefähr gleichen Verlauf. Bei der reinen Bisulfite-Sulfite-Lösung tritt aber bald, offenbar wenn alles Sulfite in Sulfate übergeführt und nur noch Bisulfite vorhanden ist, ein plötzliches Absinken der Geschwindigkeit der Autoxydation zu kleinsten Werten ein, während bei den durch Pyridin gepufferten Lösungen der Abfall entsprechend langsam erfolgt. Selbst wenn alles Bisulfite in Bisulfate übergegangen wäre, würde auch bei der an Pyridin ärmsten Lösung des Versuches III das  $p_H$  nicht unter 5 sinken.

Aber auch eine reine Sulfite-Lösung, bei der die hemmende Wirkung von Inhibitoren am ausgeprägtesten auftritt, zeigt auf Pyridin-Zusatz, wenigstens zu Beginn der Autoxydation, keine Erniedrigung der pro Minute aufgenommenen Sauerstoff-Menge, wie das aus den Kurven I—IV

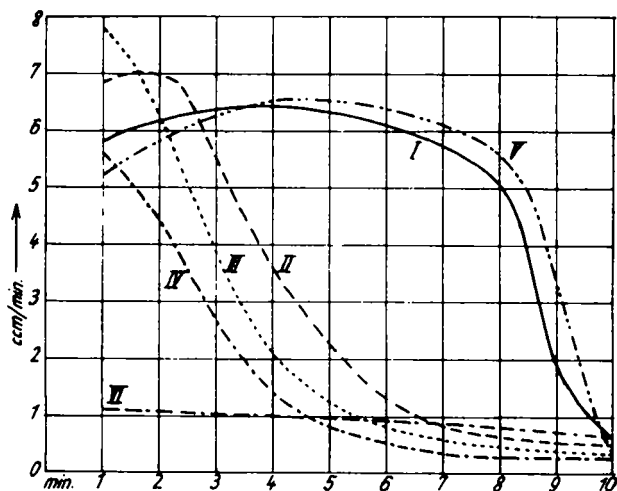


Fig. 2.

in Fig. 2 hervorgeht. Es wurden stets 25 ccm einer 0.2-molaren Natriumsulfite-Lösung verwendet, die noch bei den Versuchen II, III und IV 0.2-, 0.4- bzw. 1.6-molar in bezug auf Pyridin war.

Eher könnte noch bei den pyridin-haltigen Lösungen anfänglich eine erhöhte Sauerstoff-Aufnahme festgestellt werden. Worauf dieser an und für sich unerhebliche Effekt zurückzuführen ist, ist nicht weiter untersucht worden. Möglicherweise hat er seine Ursache in irgendwelchen nicht genau zu übersehenden Versuchs-Bedingungen. Jedenfalls kann er nicht allein auf eine durch das zugesetzte Pyridin bewirkte Erhöhung der Katalysator-Konzentration (Kupfer-Ionen) zurückgeführt werden, denn die steigenden Pyridin-Mengen in den Versuchen II—IV der Fig. 2 bedingen durchaus keine entsprechend steigende Sauerstoff-Aufnahme, was bei dem größten Pyridin-Zusatz (Kurve IV), wo ein solcher Einfluß überhaupt nicht bemerkbar ist, besonders in Erscheinung tritt. Auch die Kurven der Fig. 1 sprechen übrigens gegen die durchaus naheliegende Vermutung, daß mit dem Pyridin erhöhte Katalysatoren-Mengen eingebracht werden. Damit entfällt aber auch die Annahme, daß eine ursprünglich vorhandene stärkere Inhibitor-Wirkung des Pyridins nur durch Erhöhung der Konzentration eines mit ihm eingeschneppten Katalysators ausgeglichen wird.

Lassen die Kurven der Fig. 2 also zu Beginn keine hemmende Wirkung des Pyridins auf die Sulfite-Autoxydation erkennen, so zeigen sie eine solche zweifellos im weiteren Verlauf. Denn während bei der reinen Sulfite-Lösung (Kurve I) die Sauerstoff-Aufnahme bis fast zum völligen Verschwinden des Sulfits annähernd konstant bleibt, sinkt sie bei den pyridin-haltigen Lösungen rasch ab.

Als wesentliche Ursache für dieses Verhalten wurde die bei der Autoxydation in wäßrig-pyridinischen Sulfite-Lösungen eintretende Erhöhung der Alkalinität dieser Lösungen erkannt. Nicht nur die zur Bildung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure führende Reaktion (Gleichung 2) wird in der an und für sich schon alkalischen Sulfite-Lösung zu einer Erhöhung der Hydroxyl-Ionen-Konzentration beitragen, auch die Oxydation des Pyridins ist mit einer solchen verbunden (Gleichung 1). Tatsächlich liegen nun auch die  $p_H$ -Werte der pyridin-haltigen Lösungen, die vor Beginn der Versuche durchgängig zu 9.6 bestimmt werden, nach dem Aufhören der schnellen Sauerstoff-Aufnahme bei 10.2. Bei der reinen Sulfite-Lösung hingegen verändert sich das  $p_H = 9.6$  zunächst wenig, da, der Abnahme der Sulfite-Konzentration entsprechend, gemäß der Reaktionsgleichung:  $2 \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 = 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$  nur neutrales Natriumsulfat gebildet wird, um gegen Schluß der Reaktion neutrale Reaktion (gemessenes  $p_H = 7.6$ ) zu erreichen.

Wie bereits erwähnt, ist die Geschwindigkeit der Autoxydation von Sulfite-Lösungen von deren Wasserstoff-Ionen-Konzentration abhängig und sinkt insbesondere im stark sauren und stark alkalischen Gebiet rasch ab. Nach Versuchen von Reinders und Vles<sup>18)</sup> ist allerdings bei einem  $p_H$  um 10.2, dem  $p_H$  der Sulfite-Lösungen in wäßrigem Pyridin nach dem Aufhören der schnellen Sauerstoff-Aufnahme, noch keine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit in reinen Sulfite-Lösungen nachzuweisen. In Gegenwart von Inhibitoren verschiebt sich aber, wie diese Forscher weiterhin fanden, das Geschwindigkeits-Maximum, und zwar meist recht beträchtlich nach kleineren  $p_H$ -Werten. Ein ähnliches Verhalten, obgleich weniger stark ausgeprägt, trifft offenbar für Pyridin zu; nimmt doch die pyridin-haltige Sulfite-Lösung anfangs bei  $p_H = 9.6$  noch schnell, im späteren Verlauf bei  $p_H$  um 10.2 aber nur mehr langsam Sauerstoff auf. Besonders auffällig tritt diese  $p_H$ -Abhängigkeit einer pyridin-haltigen Sulfite-Lösung in Erscheinung, wenn sie von vornherein durch eine Natriumphosphat-Natronlauge-Pufferlösung auf ein  $p_H \sim 10.2$  gebracht wird. Das geschah durch Mischung von 5 ccm 1-molarer Natriumsulfite-Lösung, 0.8 ccm Pyridin, 23.8 ccm 0.3-molarer sek. Natriumphosphat-Lösung und 2.4 ccm 0.2-n. Natronlauge. Eine solche Lösung nimmt nur langsam Sauerstoff auf (Kurve VI, Fig. 2), während eine gleich gepufferte Lösung ohne Pyridin bei demselben  $p_H$  und auch unter sonst gleichen Bedingungen wie eine reine Sulfite-Lösung rasch mit Sauerstoff reagiert (Kurve V, Fig. 2).

Die geschilderten Versuche zeigen uns Pyridin als einen Inhibitor, dessen hemmende Wirkung anders als die anderer Inhibitoren nur in einem ziemlich engen  $p_H$ -Bereich in Erscheinung tritt. Die Geschwindigkeit der Sulfite-Autoxydation scheint, soweit das aus den vorstehenden Versuchen geschlossen werden kann, bis zum  $p_H \sim 10.2$  von der Gegenwart von Pyridin, sofern es

<sup>18)</sup> a. a. O.

nicht als Base durch Erniedrigung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration in zu sauren Sulfite-Lösungen beschleunigend wirkt, ziemlich unabhängig und hauptsächlich durch die Sulfite-Konzentration bestimmt zu sein.

5) Zur Theorie der in Gegenwart von Pyridin verlaufenden Sulfite-Autoxydation und die daraus für eine allgemeine Theorie der Sulfite-Autoxydation sich ergebenden Erkenntnisse.

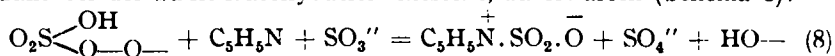
Betrachten wir unter diesem Gesichtspunkt zuerst die zur Bildung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure führende Reaktion. Da bei der Autoxydation wäßrig-pyridinischer Sulfite-Lösung die stationäre Konzentration der Cupri-Ionen und also auch der nach Gleichung 3a entstehenden Monothionsäure-Ionen nur sehr gering, andererseits aber die Ausbeute an *N*-Pyridinium-sulfonsäure recht erheblich ist, so kann als deren Bildungsvorgang eine Reaktion zweier Monothionsäure-Ionen mit Pyridin im Sinne

der Gleichung<sup>19)</sup>:  $\text{SO}_3' + \text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{SO}_3' = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\cdot\text{SO}_2\cdot\bar{\text{O}} + \text{SO}_3''$  nicht in Frage kommen. Außerdem müßte eine solche Umsetzung zu einem bevorzugten Ketten-Abbruch und damit zur Hemmung der Autoxydation führen. Eine solche konnte aber, wie aus den Versuchen des Abschnittes 4 hervorgeht, gerade unter den bei der Bildung großer Mengen von *N*-Pyridinium-sulfonsäure herrschenden Bedingungen keineswegs festgestellt werden.

Ohne Ketten-Abbruch könnte indessen die Entstehung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure vor sich gehen, wenn sie das Produkt einer Reaktion zwischen Pyridin, Sulfite und Sulfomonopersäure wäre, welche letztere ja bei der Sulfite-Autoxydation nach Bäckströms Annahme gemäß Gleichung 6b auftreten soll. Tatsächlich vermögen diese drei Stoffe im Sinne der

Bruttogleichung:  $\text{O}_2\text{S}(\text{O}\cdot\text{OH})\text{O}' + \text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{SO}_3'' = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\cdot\text{SO}_2\cdot\bar{\text{O}} + \text{SO}_4'' + \text{OH}'$  zu reagieren. Über diese und ähnliche Versuche, die Umsetzung von Sulfomonopersäure oder Persulfat mit Sulfite und Ammoniak zu Amidosulfonsäure betreffend, soll aber gesondert berichtet werden.

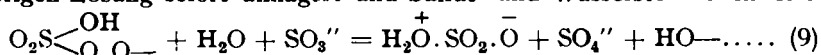
Trotzdem wird man die Bildung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure nicht auf eine solche Reaktion unter Mitwirkung von Caroscher Säure zurückführen dürfen. Denn eine entsprechende Reaktionsweise wie die von Sulfomonopersäure, und zwar noch bevorzugt, ist von dem ähnlich konstituierten, peroxydischen Radikal  $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot$ , das gemäß Gleichung 4b aus Monothionsäure und elementarem Sauerstoff als Zwischenprodukt bei der Sulfite-Autoxydation entsteht, zu erwarten (Schema 8):



<sup>19)</sup> vergl. die Oxydation von Sulfite-Lösung durch Kupfer(II)-salz (P. Baumgarten, a. a. O.). Die dort als weitere Bildungs-Möglichkeit von *N*-Pyridinium-sulfonsäure in Betracht gezogene Vereinigung von Pyridin mit intermediär aus Monothionsäure-Ion entstehendem, freiem Schwefeltrioxyd muß im vorliegenden Fall der Sulfite-Autoxydation aus dem gleichen Grunde der dauernd kleinen Cupri-Ionen- bzw. Radikal-Konzentration abgelehnt werden. Aber auch bei der Sulfite-Oxydation mittels Cuprisalzes wird man aus Gründen, die in einem anderen Zusammenhang an anderer Stelle erörtert werden sollen, auf die Annahme einer derartigen Entstehung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure zugunsten der oben erwähnten Disproportionierung von Monothionsäure-Ion unter direkter Beteiligung von Pyridin verzichten müssen.

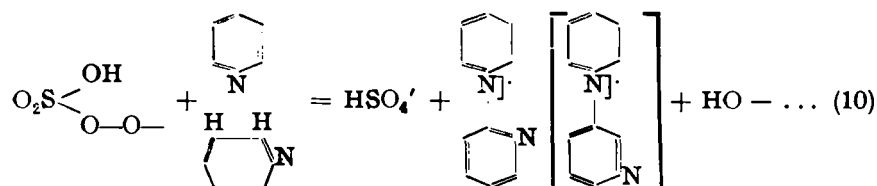
Wenn dieses Radikal aber im angeführten Sinne reagiert, dann besteht keine Möglichkeit mehr für die entsprechende Umsetzung mit Sulfomono-persäure, ja, für diese ist überhaupt kein Platz mehr im Reaktionsschema.

Eine derartige Betrachtung der in Gegenwart von Pyridin verlaufenden Sulfite-Autoxydation ergibt wegen des Auftretens des die Kette fortsetzenden Hydroxyl-Radikales (Gleichung 5) einen ganz ähnlichen Ketten-Mechanismus, wie er im Franck-Haberschen Schema der gewöhnlichen Sulfite-Autoxydation (Gleichung 4c) angenommen wird. Der Hergang der Sulfite-Autoxydation in Wasser und in wäßrigem Pyridin erscheint sogar als gleichartig, was besonders aus einer anderen Schreibweise des Franck-Haberschen Schemas (Gleichung 9) hervorgeht, in der ein Mol. Schwefelsäure in einer isomeren Form<sup>20)</sup> auftritt, die sich selbstverständlich in der wäßrigen Lösung sofort umlagert und Sulfat- und Wasserstoff-Ionen liefert:



Pyridin und Wasser konkurrieren offenbar bei der Sulfite-Autoxydation in Gegenwart von Pyridin miteinander, wobei man, dem additions-fähigeren Charakter von Pyridin entsprechend, mit diesem bevorzugte Reaktion erwarten darf, eine Erwartung, die mit der unter den obwaltenden Versuchs-Bedingungen als vorzüglich anzusprechenden Ausbeute an *N*-Pyridinium-sulfonsäure in bester Übereinstimmung steht.

Auch die zur Bildung von 2-Pyridyl- und 3-Pyridyl-pyridinium-salzen führende oxydative Verknüpfung je zweier Pyridin-Moleküle bei der in Rede stehenden Sulfite-Autoxydation fügt sich dem obigen Reaktionsschema 8 ein. Es tritt nur an Stelle von Sulfite ein zweites Pyridin-Molekül (Formulierung 10):



Es entsteht auch hier Hydroxyl-Radikal, was die Tatsache erklärt, daß trotz der Bildung von Pyridyl-pyridinium-salzen ein sichtlicher Inhibitor-Effekt nicht zu beobachten ist. Wegen der geringen Ausbeute an diesen Salzen, die, wie die Versuche gezeigt haben, mit wachsender Konzentration der schwefligen Säure noch abnimmt, ist für die induzierte Oxydation von Pyridin sicherlich eine erheblich kleinere Reaktionsgeschwindigkeit anzunehmen als für die direkte entweder zu Sulfat oder *N*-Pyridinium-sulfonsäure führende Sulfite-Oxydation.

In den vorstehenden Reaktions-Gleichungen tritt als Reaktions-Teilnehmer die aus der undissoziierten Monothionsäure und elementarem Sauerstoff entstehende radikal-artige Persäure, ebenfalls in ihrer undissoziierten Form,  $\text{O}_2\text{S}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot$ , auf, entsprechend der Annahme von Franck und Haber, daß die undissoziierte Monothionsäure für den Verlauf der Autoxydation unbedingt notwendig sei. Diese Annahme vermag zwar den Abfall

<sup>20)</sup> P. Baumgarten, B. 64, 1506 [1931].

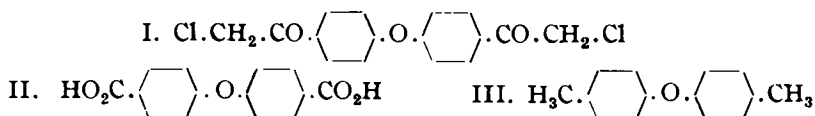
der Reaktionsgeschwindigkeit einer sich autoxydierenden reinen Sulfit-Lösung in zu alkalischem Medium zu erklären, sie versagt aber bei der Deutung der in einer Sulfit-Lösung in Wasser-Pyridin schon in einem Gebiet geringerer Alkalität ( $p_H \sim 10.2$ ) eintretenden Reaktions-Hemmung. Worauf diese zurückzuführen ist, läßt sich aus den bisherigen Versuchen nicht klar ersehen. Es bleibt auch unentschieden, ob sie mit den hier betrachteten Reaktionen, also der Bildung von Pyridyl-pyridinium-salzen und *N*-Pyridinium-sulfonsäure, zusammenhängt oder ob sie auf Rechnung eines anderen Umsatzes von Pyridin mit einem der reaktions-vermittelnden Radikale, der zu einem vorzeitigen Ketten-Abbruch führt, zu setzen ist. Zweifellos unterliegt Pyridin bei der Sulfit-Autoxydation noch weiteren Umsetzungen, wie schon das Auftreten der in Abschnitt 2 erwähnten geringen Mengen Ammoniak zeigt. Über diese Fragen und über Fragen des näheren Mechanismus der in Gleichung 8 und 10 wiedergegebenen Vorgänge müssen weitere Versuche und exakte Messungen entscheiden.

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

#### 42. O. v. Schickh: Bemerkungen zu der Mitteilung von Masao Tomita<sup>1)</sup>: „Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion auf Methoxy-diphenyläther.“

(Eingegangen am 18. Dezember 1935.)

Im Dtsch. Reichs-Pat. 492321<sup>2)</sup> habe ich die Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion auf Diphenyläther und ihre Substitutionsprodukte beschrieben. Dabei wurden Diphenyläther und Chlor-acetylchlorid mit Hilfe von Aluminiumchlorid kondensiert. Um die Stellung der Chlor-acetylreste festzustellen, oxydierte ich den erhaltenen Bis- $\omega$ -chloracetyl-diphenyläther (I) mit Kaliumpermanganat. Die erhaltene Dicarbonsäure (II) erwies sich als identisch mit der durch Oxydation von 4,4'-Dimethyl-diphenyläther (III) erhaltenen Säure. Die beiden zuletzt genannten Produkte sind bereits von I. Reilly, P. J. Drumm und H. S. Boyd Barrett<sup>3)</sup> beschrieben worden.



Zum Vergleich wurden auch die entsprechenden Säuren aus dem 2,2'-Dimethyl- bzw. 3,3'-Dimethyl-diphenyläther hergestellt. Die Feststellung, daß die Chlor-acetylierung bei I in *p*, *p'*-Stellung erfolgt, steht in guter Übereinstimmung mit den Befunden von W. Dilthey, E. Bath, H. Güntering und E. Hausdörfer<sup>4)</sup>. Da andere wichtige Aufgaben eine Verfolgung dieser

<sup>1)</sup> Journ. pharmac. Soc. Japan **54**, 167–169 [1934]; C. **1935** 1, 105.

<sup>2)</sup> C. **1929** II, 1433; Amer. Pat. 1717424; Engl. Pat. 286688.

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London **1927**, 67.

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **117**, 337 [1927].