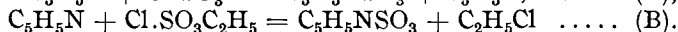


**193. Paul Baumgarten: Über *N*-Pyridinium-sulfonsäure.  
(II. Mitteilung über den Abbau des Pyridins zu Glutaconsäure-  
dialdehyd.)**

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

(Eingegangen am 15. April 1926.)

Schwefeltrioxyd verbindet sich mit Pyridin unter geeigneten Versuchsbedingungen in mäßig heftiger Reaktion zu einer weißen, kristallinischen Substanz der einfachen Zusammensetzung  $C_5H_5NSO_3$ . Die gleiche Verbindung wird bei der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure oder deren Estern auf Pyridin erhalten, wobei salzsaures Pyridin oder Chloräthyl — bei Verwendung des Äthylesters — als weitere Reaktionsprodukte entstehen:



Eine Verbindung der Formel  $C_5H_5NSO_3$  wurde schon vor einigen Jahrzehnten von J. Wagner<sup>1)</sup> bei Versuchen, Pyridin-sulfonsäuren mit Hilfe der Chlor-sulfonsäure und ihres Esters bzw. des Sulfurylchlorids<sup>2)</sup> darzustellen, gewonnen. In der vorläufigen Mitteilung, der eine weitere nicht folgte, beschreibt Wagner, ohne auf die Reindarstellung der von ihm Anhydro-Pyridin-schwefelsäure genannten Substanz einzugehen, hauptsächlich ihre Einwirkung auf Anilin. Trotz einiger Unstimmigkeiten ist wohl diese Verbindung mit der in vorliegender Arbeit beschriebenen identisch.

In ihr liegt, wie einwandfrei bewiesen werden konnte, eine substituierte Sulfamidsäure von betain-artiger Konstitution (I) vor. Ähnliche Substanzen solcher Konstitution sind bereits bekannt. So gewannen vor längerer Zeit Beilstein und Wiegand<sup>3)</sup> in ganz analoger Weise aus Schwefeltrioxyd und einem tertiären Amin, Triäthylamin, eine Verbindung, welcher nach ihrem Verhalten die Formel  $N(C_2H_5)_3 \cdot SO_2 \cdot O$  und die Bezeichnung Anhydro-Triäthyl-sulfamidsäure zuerteilt wurde. Zwei ihrer Homologen erhielten W. Traube, Zander und Gaffron<sup>4)</sup> bei ihren interessanten Untersuchungen über die Umlagerung der Dimethyl-sulfamidsäure-ester und bezeichneten sie einfacher als Trialkyl-sulfamidsäuren in Anlehnung an die Benennung des Betains als Trimethylglykokoll. Um den Zusammenhang mit Pyridin zu wahren, wurde für die in Rede stehende Verbindung der Name *N*-Pyridinium-sulfonsäure gewählt.

Die Eigenschaften dieser Sulfonsäure decken sich in vieler Hinsicht mit denjenigen der erwähnten Trialkyl-sulfamidsäuren. Gleich diesen ist sie auch in kaltem Wasser und in Äther sehr schwer, in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform nur wenig mehr löslich. Heißes Wasser löst leicht; doch wird sie hierbei quantitativ in Pyridin und Schwefelsäure gespalten, während die Trialkyl-sulfamidsäuren aus heißem Wasser umkrystallisiert und schnell erst durch wäßrige Säuren oder Alkalien in Schwefelsäure und Amin gespalten werden. Kohlensäure Alkalien in wäßriger Lösung greifen

<sup>1)</sup> J. Wagner, B. **19**, 1157 [1886].

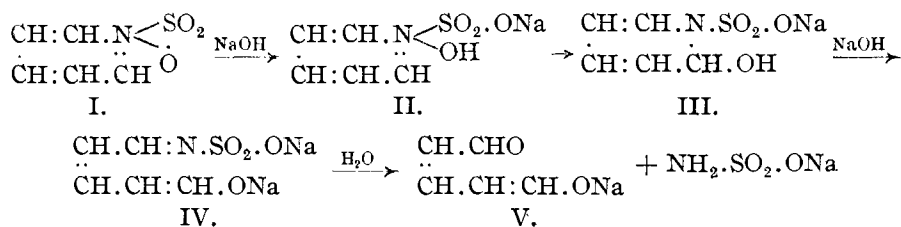
<sup>2)</sup> Die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Pyridin wird Gegenstand einer besonderen Mitteilung sein.

<sup>3)</sup> B. **16**, 1267 [1883].

<sup>4)</sup> B. **57**, 1045 [1924].

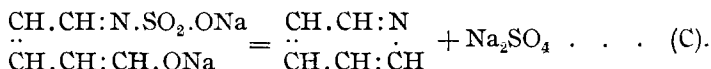
die Pyridinium-sulfonsäure in der Kälte nur langsam an; in der Hitze hingegen tritt augenblicklich Lösung ein, wobei Kohlensäure entwickelt wird und ein starker Geruch nach Pyridin sich bemerkbar macht. Anilin<sup>5)</sup> löst sie unter Bildung von phenyl-sulfamidsaurem Anilin und Pyridin leicht auf.

Abweichend von dem Verhalten der Trialkyl-sulfamidsäuren und besonders charakteristisch für die *N*-Pyridinium-sulfonsäure ist die Einwirkung von in Wasser gelösten Alkali-hydroxyden. Mit starker, kalter Natronlauge färbt sie sich augenblicklich gelb. Nach kurzem Stehen in der Kälte ist die Reaktion beendet, und man erhält ein gelbes Krystallpulver. In diesem liegt nach Analyse und chemischem Verhalten eine Verbindung der Formel (IV), ein Derivat des Glutaconaldehydes, vor, welches als Dinatriumsalz der  $\epsilon$ -Oxy- $\alpha$ -imino- $\beta$ ,  $\delta$ -pentadien-*N*-sulfonsäure anzusprechen ist:



Es ist anzunehmen, daß die einzelnen Stadien der Reaktion über II und III gehen. Diese Produkte sind aber infolge ihrer unter den gegebenen Bedingungen labilen Natur nicht zu fassen. Mit dieser Auffassung steht die bekannte Isomerisation der *N*-substituierten Pyridiniumhydroxyde zu  $\alpha$ -Oxy-dihydro-pyridinen durchaus im Einklang. Die besondere Art des Substituenten — die Sulfogruppe — ist hier Ursache der leichten Ringöffnung. Es liegt also ein Fall vor, welcher der alkalischen Aufspaltung des *o*,*p*-Dinitrophenyl-pyridiniumchlorids<sup>6)</sup> zu einem Derivat des Glutaconaldehydes vollkommen entspricht.

Die Verbindung IV löst sich in kaltem Wasser mit gelber Farbe leicht auf, ist aber darin wenig beständig. Schon nach kurzem Stehen, schneller beim Erhitzen, vertieft sich die Farbe zu einem dunklen Kirschrot, gleichzeitig macht sich ein heftiger Geruch nach Pyridin bemerkbar. Wie ein quantitativ geleiteter Versuch zeigt, bilden sich ca. 60% der theoretischen Menge an Pyridin im Sinne der Gleichung C zurück.



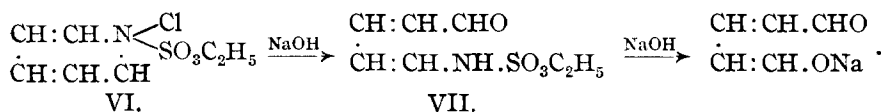
Gegen Alkalien ist die Substanz IV in der Kälte ziemlich beständig. Erwärmt man aber mit Lauge auf ca. 50°, so tritt schnell eine Veränderung ein. Die Verbindung löst sich mit rotbrauner Farbe auf, und fast sogleich scheidet sich aus der entstandenen Lösung ein neues Produkt als braunes Krystallgemisch wieder aus. Dieses ist das Natriumsalz des  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ , $\gamma$ -butadien- $\alpha$ -aldehydes (V), der Enolform des Glutaconalde-

<sup>5)</sup> J. Wagner, B. **19**, 1158 [1886].

<sup>6)</sup> Th. Zincke, A. **330**, 361, **333**, 296; siehe auch W. König, J. pr. [2] **70**, 19.

hydes. Das bei der Hydrolyse von IV nach V als weiteres Reaktionsprodukt auftretende Natriumsulfamat wurde als freie Sulfamidsäure isoliert und identifiziert.

Über das Natriumsalz des *enol*-Glutaconaldehydes ist bereits vor einiger Zeit<sup>7)</sup> berichtet worden, und zwar wurde es beim Abbau des Pyridins durch Chlor-sulfonsäure-äthylester in wäßriger, alkalischer Lösung gewonnen. Der Reaktionsverlauf wurde in Analogie zu der Aufspaltung des Pyridins durch 2,4-Dinitro-1-chlor-benzol<sup>8)</sup> in der Weise gedeutet, daß zuerst der Chlor-sulfonsäure-ester mit dem Pyridin ein Additionsprodukt (VI) bildet, welches durch die Natronlauge über eine Zwischenstufe (VII) in das Natriumsalz des *enol*-Glutaconaldehydes übergeführt wird:



Wie aber in vorliegender Arbeit gezeigt wird, bildet sich aus Pyridin und Chlor-sulfonsäure-äthylester nach Gleichung B unter gleichzeitigem Auftreten von Chloräthyl ausschließlich die *N*-Pyridinium-sulfonsäure. Diese muß dann unter den vorhandenen Bedingungen gleich bis zur Natriumverbindung des Glutaconaldehydes abgebaut werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung der *N*-Pyridinium-sulfonsäure.

Bei Verwendung von Schwefeltrioxyd (S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> des Handels) verfährt man am besten so, daß man zu dem grob zerkleinerten Schwefeltrioxyd (1 Mol.), welches von ungefähr der 3-fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff bedeckt ist, unter Abschluß von Feuchtigkeit 1 Mol. Pyridin zutropfen läßt. Erforderlich für einen milden Ablauf der Reaktion ist gute Kühlung durch ein Eis-Kochsalz-Gemisch und innige Durchmischung der reagierenden Bestandteile. Sollte der Umsatz durch Umhüllung des Schwefeltrioxyds mit dem entstandenen Produkt zeitweilig zum Stillstand kommen, so nimmt man zweckmäßig für Augenblicke aus dem Kältebade heraus und zerdrückt die kompakten Brocken mit einem Glasstab. Die Reaktion setzt gleich wieder heftig ein und muß durch erneute Kühlung gemäßiget werden. Es gelingt so, die Umsetzung in ganz ruhiger Weise durchzuführen. Das entstandene Produkt wird durch Absaugen auf der Nutsche von Tetrachlorkohlenstoff befreit und zur Reinigung von wenig beigemengtem Pyridiniumsulfat — ein Teil des Schwefeltrioxyds geht bei den Operationen des Zerkleinerns usw. durch Feuchtigkeitsspuren stets in Schwefelsäure über — mit Eiswasser verrieben. Man filtriert, wäscht mit Eiswasser nach und trocknet auf Ton an der Luft. Ausbeute ca. 90% der Theorie.

Man kann statt von Schwefeltrioxyd auch von Oleum ausgehen. Bei diesem Verfahren sind natürlich die Ausbeuten, auf Pyridin bezogen, infolge der Bindung der als Lösungsmittel dienenden Schwefelsäure zu schwefelsaurem Pyridin gering.

Bei dem Arbeiten mit Chlor-sulfonsäure tropft man diese in einem durch Gleichung A gegebenen Verhältnis zu dem in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Pyridin. Die äußeren Bedingungen bleiben die gleichen wie bei

<sup>7)</sup> P. Baumgarten, B. 57, 1622 [1924].

<sup>8)</sup> Th. Zincke, a. a. O.

dem Umsatz mit Schwefeltrioxyd. Auch die weitere Verarbeitung paßt sich der dort beschriebenen ganz an. Doch wäscht man sorgfältiger mit Eiswasser aus, um das in äquivalenter Menge gebildete Pyridin-Hydrochlorid gut zu entfernen. Das so gewonnene Endprodukt enthält spurenweise Chlor.

Da bei der Reaktion von Chlor-sulfonsäure-äthylester mit Pyridin ein Teil des Pyridins von dem bei der Umsetzung gleichfalls entstandenen Chloräthyl unter Bildung von *N*-Äthyl-pyridiniumchlorid verbraucht wird, so verwendet man einen Überschuß an Pyridin. In die Lösung von 1 Mol. Pyridin in Äther tropft man unter Kühlung durch Eis-Kochsalz-Mischung und Umschütteln 0.85 Mol. Chlor-sulfonsäure-äthylester. Das gewonnene Produkt wird in der gleichen Weise, wie oben angegeben, behandelt. Ausbeute an *N*-Pyridinium-sulfonsäure 85% der Theorie, bezogen auf Pyridin.

Zum Nachweis des bei der Reaktion entstandenen Chloräthyls erwärmt man den bei der Reaktion verwendeten Äther, welcher das Chloräthyl gelöst enthält, auf ungefähr 30° und leitet die sich entwickelnden Chloräthyl-Dämpfe durch eine Waschflasche mit Wasser und dann durch eine in Kältemischung gut gekühlte Vorlage. In dieser verflüssigt sich das Chloräthyl zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei Zimmer-Temperatur wegsiedet und deren Dämpfe mit grüner Flamme brennen. Als Produkt der Einwirkung von Chloräthyl auf Pyridin konnte in den Waschwässern der Pyridinium-sulfonsäure das *N*-Äthyl-pyridiniumchlorid nachgewiesen werden.

#### *N*-Pyridinium-sulfonsäure (I)

ist eine weiße, krystallinische Substanz von bereits in der Einleitung charakterisierten Löslichkeitsverhältnissen. Da sie sich nicht umkrystallisieren läßt, so analysierte man die sorgfältig mit Wasser gewaschene und auf Ton an der Luft getrocknete Verbindung.

0.1212 g Sbst.: 0.1671 g CO<sub>2</sub>, 0.0365 g H<sub>2</sub>O. — 0.1270 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 762 mm (19.5°)). — 0.3403 g Sbst.: 0.4956 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. C 37.72, H 3.17, N 8.80, S 20.15.

Gef. „ 37.61, „ 3.37, „ 8.82, „ 20.00.

Der Schmelzpunkt der Pyridinium-sulfonsäure ist etwas von ihrer Darstellung abhängig. Der höchste Schmelzpunkt wurde bei frisch aus Pyridin und Schwefeltrioxyd gewonnenen Präparaten um 175<sup>09</sup>) nach vorherigem Sintern gefunden.

Die Substanz ist im Exsiccator über Phosphorpenoxyd durchaus beständig. An der Luft hält sie sich je nach Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt kürzere oder längere Zeit (bis zu Tagen) unverändert, um schließlich unter Zersetzung zu zerfließen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der unmittelbaren Berührung mit Wasser. Eiswasser wirkt nur langsam ein, und selbst bis 50° hinauf ist die Verbindung gegen Wasser einigermaßen beständig. Mit noch wärmerem Wasser tritt dann schnell Zersetzung zu Pyridiniumsulfat und Schwefelsäure ein. Zur ungefähren quantitativen Bestimmung des entstandenen Pyridins fällt man es mit Perchlorsäure<sup>10)</sup> aus. Aus 2 g *N*-Pyridinium-sulfonsäure erhielt man 1.9 g Perchlorat vom Schmp. 288°, d. s. 84% der Theorie.

Wie schon erwähnt, bewirken kohlen-saurer Alkalien keine Öffnung des Pyridinringes. Auch die Einwirkung von wäßrigem Ammoniak bleibt in dieser Beziehung resultatlos; es tritt ohne wesentliche Verfärbung schnell Lösung ein. Erst die Alkalihydroxyde sind wirksam.

<sup>9)</sup> J. Wagner, a. a. O., gibt als Schmelzpunkt 155° an.

<sup>10)</sup> Arndt und Nachtwey, B. 59, 448 [1926].

Dinatriumsalz der  $\epsilon$ -Oxy- $\alpha$ -imino- $\beta$ , $\delta$ -pentadien-*N*-sulfonsäure (IV).

5 g (1 Mol.) *N*-Pyridinium-sulfonsäure werden mit einer ungefähr 20-proz. Natronlauge, hergestellt aus 2.7 g (2.2 Mol.) Natriumhydroxyd und 10 ccm Wasser, am besten unter Kühlung durch ein Eis-Kochsalz-Gemisch, innig verrieben und ca. 1 Stde. im Kältebade belassen. Man saugt ab und trocknet auf Ton. Das so erhaltene Produkt (6.2 g) wird, da andere Reinigungsmethoden, wie Umkrystallisieren oder Fällern der wäßrigen Lösung mit Alkohol, nicht bessere Resultate ergaben, durch Auskochen und Nachwaschen mit Methanol gereinigt. Ausbeute 5.5 g, d. s. 80% der Theorie.

Die erst an der Luft auf Ton, dann im Vakuum über Phosphorperoxyd getrocknete Substanz, ein eigelbes Krystallpulver, ist, wie die Analysendaten zeigen, hinreichend rein.

Die Schwefelsäure wurde nach Zusatz von Ammoniumnitrit — Zerstörung der Sulfamidsäure — bestimmt.

0.0992 g Sbst.: 5.35 ccm N (19.5°, 757 mm). — 0.1878 g Sbst.: 0.1877 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1561 g Sbst.: 0.0985 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NSNa<sub>2</sub>. Ber. N 6.34, S 14.5, Na 20.80. Gef. N 6.16, S 13.72, Na 20.43.

Die gelbe, wäßrige Lösung ist nur in der Kälte kurze Zeit beständig. Mit wäßrigen Lösungen von Metallsalzen gibt sie, wohl unter Bildung der entsprechenden Salze, vielfach Farbumschläge oder gefärbte Niederschläge. So entsteht mit Bariumchlorid ein gelber, in Salzsäure löslicher Niederschlag; Silbernitrat fällt zuerst das gelbe Silbersalz, welches aber schon nach kurzer Zeit durch Abscheidung metallischen Silbers tiefschwarz wird.

Bereits durch die Feuchtigkeit der Luft wird das Natriumsalz unter Bildung von Pyridin zersetzt. Erhitzt man es mit Wasser zum Sieden, so geht mit den Wasserdämpfen Pyridin über. Dieses wird aus dem Kondensat durch Versetzen mit Überchlorsäure im Überschuß und Einengen der entstandenen Lösung als Perchlorat vom Schmp. 288° gewonnen. Aus 2 g Natriumsalz wurden 0.9 g Pyridiniumperchlorat erhalten. Zum kleineren Teil erfährt das Natriumsalz durch Wasser hydrolytische Spaltung unter Bildung des Glutaconaldehydes, der sich unter Abscheidung dunkelgefärbter Substanz zersetzt. Überwiegende Aufspaltung zum Glutaconaldehyd tritt mit Säuren ein. Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes wird durch Zusatz einer verd. Säure zuerst stark aufgehellt; mit der Zeit, besonders beim Erhitzen wird die Lösung immer dunkler, und bald scheiden sich feste Substanzen, wohl Zersetzungsprodukte des Glutaconaldehydes, aus. Pyridin wird unter diesen Bedingungen nur in geringer Menge gebildet.

Aufspaltung zum Natriumsalz des  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ , $\gamma$ -butadien- $\alpha$ -aldehyds (V).

1 g Dinatriumsalz (IV) werden mit 3 ccm 20-proz. Natronlauge kurze Zeit erwärmt, bis Lösung eingetreten ist. Beim Abkühlen scheidet sich dann in kürzester Zeit das Natriumsalz des Oxy-butadien-aldehydes aus. Man krystallisiert aus Methanol um. Ausbeute 0.56 g, d. s. 80% d. Th. Zur Identifizierung wurde es in das Benzoylderivat<sup>11)</sup> vom richtigen Schmp. 116—118° übergeführt.

Zur Darstellung des Natriumsalzes des Oxy-butadien-aldehydes empfiehlt es sich, gleich von der *N*-Pyridinium-sulfonsäure auszugehen. 4 g

<sup>11)</sup> P. Baumgarten, a. a. O.

(1 Mol.) Sulfonsäure werden unter guter Kühlung — Eis-Kochsalz-Mischung — mit 20-proz. kalter Natronlauge (3.5 g (3.5 Mol.) Natriumhydroxyd in 14 ccm Wasser) in einer Schale verrieben. Man läßt ca. 20 Min. in der Kälte stehen und erhitzt dann wenige Minuten auf ungefähr 50°. Die anfangs gelbe Reaktionsmasse färbt sich braun, bildet eine Lösung und erstarrt gleich darauf zu einem dicken Krystallbrei. Nach beendetem Umsatz, den man am besten daran erkennt, daß nunmehr eine Probe des schnell auf Ton getrockneten Produktes in Methanol bis auf eine geringe Trübung löslich ist, läßt man abkühlen, zuletzt kurze Zeit auf Eis. Das abgeschiedene Natriumsalz wird nach dem Trocknen auf Ton aus Methanol umkrystallisiert. Ausbeute an  $C_5H_5O_2Na + 2 H_2O$  3.1 g, d. s. 79% d. Th., bezogen auf Pyridinium-sulfonsäure.

Die bei der Hydrolyse entstandene Sulfamidsäure wird aus der von dem Natriumsalz des *enol*-Glutaconaldehydes befreiten Reaktionsflüssigkeit isoliert. Man verdampft das Filtrat zur Trockne, kocht mit Alkohol aus, löst in Wasser, klärt mit Tierkohle und versetzt mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure. Die über Nacht ausgeschiedenen Krystalle werden auf Ton getrocknet und abermals in wäßriger Lösung mit konz. Schwefelsäure gefällt. Zur vollkommenen Reinigung wird aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltene Sulfamidsäure ist von rein weißer Farbe; ihr Schmelzpunkt liegt nach vorherigem Sintern gegen 206°. Ihre wäßrige Lösung gibt mit einer salzsauren Lösung von Bariumchlorid in der Kälte keine Fällung, sondern erst nach kurzem Aufkochen; auf Zusatz von Natriumnitrit bildet sich sofort eine große Menge von ausfallendem Bariumsulfat.

0.0674 g Subst.: 6.85 ccm  $n_{10}$ -NaOH. — Ber.  $NH_2 \cdot SO_3H$  6.94 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die für die Durchführung der Arbeit Mittel zur Verfügung stellte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

---

**194. Heinrich Wieland und F. Gottwalt Fischer:  
Die Oxydationswirkung der Jodsäure und ihre Hemmung. (Über den  
Mechanismus der Oxydationsvorgänge, X.<sup>1</sup>).**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 8. April 1926.)

Jodsäure vermag bei genügender Konzentration und erhöhter Temperatur eine Reihe organischer Substanzen, besonders leicht Oxalsäure und Ameisensäure, in wäßriger Lösung zu oxydieren. E. Millon, der diese Reaktion im Jahr 1844 entdeckt hat<sup>2</sup>), machte gleichzeitig die interessante Beobachtung, daß das Oxydationsvermögen der Jodsäure durch kleine Mengen Blausäure stark gehemmt wird.

Gegenüber der Lehre von O. Warburg, daß die antikatalytische Wirkung der Blausäure in allen Fällen am Eisen eingreife, daß also stets eine durch

---

<sup>1</sup>) Frühere Mitteilungen: B. **45**, 484, 679, 685, 2606 [1912], **46**, 3327 [1913], **47**, 2085 [1914], **54**, 2353 [1921]; Erg. d. Phys. **20**, 477 [1922]; A. **431**, 301 [1923], **434**, 185 [1923], **436**, 229, **439**, 196 [1924], **445**, 181 [1925]; siehe auch Oppenheimer, Handb. d. Biochemie, II. Aufl., Bd. 2, S. 252 [1925].

<sup>2</sup>) C. r. **19**, 270 [1844]; siehe auch E. v. Meyer, J. pr. [2] **36**, 292 [1887].