

Die Umsetzung von Pyrosulfat mit Schwefeltrioxyd wurde in der gleichen Weise wie beim Sulfat vorgenommen. Man beobachtete hier unter sonst gleichen Bedingungen ein im Vergleich zu Sulfat etwas größeres Reaktionsvermögen. Um ein glattes Durchreagieren des Pyrosulfates zu erzielen, arbeitete man auch hier bei Temperaturen um 50°. Ein anfängliches Werfen, wie es beim Sulfat bei unvollkommener Umsetzung fast stets auftrat, konnte beim Pyrosulfat nicht festgestellt werden. Es trat nur Sinterung ein und bei völligem Durchreagieren Verflüssigung der ganzen Masse, die später auch wieder krystallin erstarren kann.

0.1731 g $K_2S_2O_7$; 0.0579 g (1.06 Mol.) SO_3 .

Das erhaltene Präparat erwies sich in seinem Röntgen-Diagramm wie auch in allen sonstigen Eigenschaften als identisch mit Kaliumdipyrosulfat.

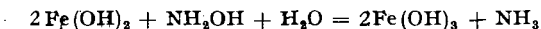
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir für die Unterstützung dieser Arbeit unsern verbindlichsten Dank aus.

428. Paul Baumgarten und Hugo Erbe: Bemerkungen zur Konstitution des Hydroxylamins und seiner *O*-Sulfonsäure und zur Kenntnis des Pyridin-*N*-oxyd-*O*-sulfonsäure-betains.

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

(Eingegangen am 2. November 1938.)

Hydroxylamin zeigt bekanntlich nicht nur reduzierende, sondern auch oxydierende Eigenschaften. Eine der am besten untersuchten Reaktionen, in denen es als Oxydationsmittel auftritt, ist die in alkalischer Lösung vor sich gehende Oxydation von Ferro- zu Ferrihydroxyd, wobei es selbst im Sinne der Gleichung:



quantitativ zu Ammoniak reduziert¹⁾ wird.

Diese Reaktion gilt nach F. Haber¹⁾ als Beweis für die Existenz einer tautomeren Form des Hydroxylamins, des Ammoniak-oxyds, $H\overline{N}(\overline{O})^2$. Wie wir aber sehen werden, ist dieser Beweis nicht stichhaltig.

Betrachten wir das *O*-Methyl-hydroxylamin, H_2NOCH_3 , also einen Abkömmling des Hydroxylamins, der sich nur von seiner Oxy-Form ableiten kann. Eine solche Verbindung sollte, wenn die Oxydationsfähigkeit des Hydroxylamins mit seiner Oxyd-Form in ursächlichem Zusammenhang steht, nicht mehr zur Oxydation von Ferrohydroxyd befähigt sein. Tatsächlich vermag sie diese Oxydation aber zu bewirken. Versetzt man unter sonst völlig gleichen Bedingungen eine Suspension von Ferrohydroxyd

¹⁾ B. 29, 2444 [1896]; Journ. prakt. Chem. 79, 173 [1909].

²⁾ Ein Strich gleich einem Elektronenpaar; s. P. Baumgarten, B. 70, 2500 [1937], u. dieses Heft, S. 2606.

einmal mit Hydroxylamin, ein andermal mit *O*-Methyl-hydroxylamin, so beobachtet man die gleichen Erscheinungen, nur daß die Reaktion mit *O*-Methyl-hydroxylamin langsamer verläuft. Die geringere Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet aber keinen prinzipiellen Unterschied des Reaktionsvermögens, wie ein anderer Versuch mit *N*-Methyl-hydroxylamin, CH_3NHOH , zeigt, bei dem die Möglichkeit des Auftretens der Oxyd-Form, $\text{CH}_3\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}\overline{\text{O}}$, gegeben ist. Trotz dieser Möglichkeit reagiert aber *N*-Methyl-hydroxylamin mit Ferrohydroxyd nur unbedeutend schneller als *O*-Methyl-hydroxylamin. Eine Umlagerung von *O*-Methyl- in *N*-Methyl-hydroxylamin unter den gegebenen Verhältnissen erscheint nach unserer Kenntnis dieser Verbindungen ausgeschlossen.

Aus den angeführten Versuchen geht also eindeutig hervor, daß zur Oxydation von Ferrohydroxyd auch ein Hydroxylamin-Derivat befähigt ist, das nicht in der Oxyd-Form aufzutreten vermag. Daher kann die fragliche Reaktion auch nicht mehr als Beweis für die Oxyd-Form dienen. Die Frage, ob diese Form überhaupt existiert, bleibt natürlich von diesen Ergebnissen unberührt.

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt: Zunächst stellte man sich durch Vermischen von je 1 ccm einer molaren Ferrosulfat-Lösung mit je 5 ccm 10-proz. Natronlauge vier Proben von Suspensionen hellgrün gefärbten Ferrohydroxyds her. Drei von ihnen wurden mit Lösungen von je $\frac{1}{200}$ Mol Hydroxylamin-hydrochlorid, *O*-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid bzw. *N*-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid in je 2 ccm Wasser, die vierte aber nur mit 2 ccm Wasser versetzt. Die mit Hydroxylamin zur Reaktion gebrachte Probe färbte sich sofort schwarz und gleich darauf (in etwa 1 Min.) rostbraun. Die mit den Methyl-hydroxylaminen umgesetzten Proben wurden zwar auch gleich schwarz, aber erst nach ungefähr 15 Min. rostbraun — ein rein rostbrauner Farbton erschien nach 30 Min. —, wobei die Wirkung von *N*-Methyl-hydroxylamin ein wenig schneller in Erscheinung trat. Die vierte, nur mit Wasser vermischte Kontrolle blieb unverändert.

Im Zusammenhang mit der eben erörterten Frage wurde das Verhalten von Oxyden tertiärer Amine gegenüber Ferrohydroxyd untersucht. Als Beispiele wurden Trimethylamin-oxyd, $\text{H}_3\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{N}}}\overline{\text{O}}$, und Pyridin-*N*-oxyd³⁾, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\overline{\text{O}}$, herangezogen.

Die Durchführung der Versuche geschah in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, an Proben von Suspensionen von Ferrohydroxyd, die mit Lösungen von $\frac{1}{200}$ Mol Trimethylamin-oxyd-hydrochlorid bzw. Pyridin-*N*-oxyd-hydrochlorid versetzt wurden. Dabei färbte sich die mit Trimethylamin-oxyd umgesetzte Probe schwarz. Sie blieb auch schwarz, wurde nur ein wenig braunstichig, selbst beim Stehenlassen in verschlossenem Gefäß über Nacht. Die mit Pyridin-*N*-oxyd umgesetzte Probe veränderte sich dagegen nicht; nach 24-stdg. Stehenlassen hatte sie die gleiche grüne Farbe behalten wie die nur mit Wasser versetzte Kontrolle.

³⁾ J. Meisenheimer, B. 59, 1848 [1926].

Diese Versuche zeigen, daß ein typisches Aminoxyd, wie Pyridin-*N*-oxyd, gegenüber Ferrohydroxyd keine oxydierenden Eigenschaften besitzt und Trimethylamin-oxyd nur wesentlich schwächere als Hydroxylamin oder seine *O*- und *N*-Derivate. Ein Aminoxyd muß daher durchaus nicht immer ein besonders ausgeprägtes Oxydationsmittel sein. In welchem Grade es eines ist, hängt von der Stabilität des gesamten Aminoxyd-Moleküls ab.

Ganz entsprechend wie bei dem Vergleich von Hydroxylamin mit Pyridin-*N*-oxyd fallen die Ergebnisse bei einem Vergleich der Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure, $\text{H}_2\text{N}\cdot\overset{\ominus}{\text{O}}\cdot\text{SO}_3\text{H}$, mit dem Anlagerungsprodukt von Schwefeltrioxyd an Pyridin-*N*-oxyd, dem Pyridin-*N*-oxyd-*O*-sulfonsäurebetain, $\text{C}_5\text{H}_5\overset{+}{\text{N}}\cdot\overset{-}{\text{O}}\cdot\text{SO}_2\overset{-}{\text{O}}$, aus. Man könnte auch die starken oxydierenden Eigenschaften der Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure (Oxydation von Jodwasserstoffsäure zu Jod) auf ihre besondere Konstitution als ein Derivat des Ammoniak-oxyds, als Ammoniak-oxyd-*O*-sulfonsäurebetain, $\text{H}_3\overset{+}{\text{N}}\cdot\overset{-}{\text{O}}\cdot\text{SO}_2\overset{-}{\text{O}}$, zurückführen. Ein in seiner Konstitution eindeutig festgelegtes Aminoxyd-*O*-sulfonsäurebetain, wie das Pyridin-*N*-oxyd-*O*-sulfonsäurebetain, zeigt aber keine entsprechenden Oxydationswirkungen; es oxydiert Jodwasserstoffsäure nicht. Auch die Auffassung der Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure als Derivat des Ammoniak-oxyds wird somit durch die Versuche mit den entsprechenden Aminoxyd-Verbindungen nicht gestützt. Bei der Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure erklärt indessen die Formel $\text{H}_2\text{N}\cdot\overset{-}{\text{O}}\cdot\text{SO}_3\text{H}$, die diese Verbindung als ein Amid der Sulfomonopersäure⁴⁾ ausweist, hinreichend ihre besonderen Eigenschaften.

Zur Darstellung des Pyridin-*N*-oxyd-*O*-sulfonsäurebetains wird Pyridin-*N*-oxyd-hydrochlorid mit Schwefeltrioxyd umgesetzt, indem man durch ein Reaktionsrohr über in einem Schiffchen befindliches Pyridin-oxyd-hydrochlorid einen durch Abblasen mit trockner Luft aus 70-proz. Oleum bereiteten Schwefeltrioxyd-Strom leitet. Das Reaktionsrohr endet in ein längeres, enges Ableitungsrohr, das den Zutritt von Luftfeuchtigkeit verhindern soll. Sämtliche Verbindungen der Apparatur bestehen aus Glas-schliffen. Während der Reaktion wird das Pyridin-oxyd-hydrochlorid gelinde erwärmt. Die Umsetzung erfolgt recht langsam unter anfänglicher oberflächlicher Verkrustung und späterer Verflüssigung. Dabei entweicht ein Teil des Chlorwasserstoffs, während der Rest hartnäckig zurückgehalten wird. Der größte Teil des restlichen Chlorwasserstoffs kann aber durch schwaches Erwärmen des Reaktionsproduktes im Vakuum ausgetrieben werden. Dabei wird die Masse allmählich schmierig und bildet schließlich oberflächlich harte Krusten, ohne daß sie indes, selbst beim Erhitzen bis zum Schmelzen, den Chlorwasserstoff vollständig abgibt. Zur weiteren Reinigung bringt man die chlorwasserstoffhaltige Substanz in Eiswasser ein, worin sie sehr schnell zu kleinen schuppigen Blättchen zerfällt, die eine kurze Zeit lang auf Ton getrocknet werden.

Auch mit Hilfe von Chlorsulfonsäure läßt sich, entsprechend einer Darstellungsweise der Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure⁵⁾, das Pyridin-*N*-oxyd-*O*-sulfonsäurebetain bereiten. Fein zerriebenes Pyridin-*N*-oxyd-hydro-

⁴⁾ F. Raschig, B. **39**, 248 [1906].

⁵⁾ F. Sommer u. H. G. Templin, B. **47**, 1221 [1914].

chlorid (1 Mol.) wird mit frisch destillierter Chlorsulfonsäure (1 Mol.) vorsichtig in mehreren Portionen übergossen. Sobald die heftige Chlorwasserstoff-Entwicklung nachgelassen hat, saugt man im Vak. unter gelindem Erwärmen ab, bis die anfangs zähflüssige Masse verkrustet ist. Feuchtigkeit ist bei allen Operationen auszuschließen. Das noch ziemlich chlorwasserstoffhaltige Reaktionsprodukt muß auch hier durch Behandeln mit Eiswasser gereinigt werden, was am besten so geschieht, daß man die festen Substanzbrocken auf kompaktes Eis bringt und darauf eine Zeitlang beläßt. Es wird auf Ton getrocknet. So gewinnt man ein Produkt, das kaum Spuren von Chlorwasserstoff enthält.

Das Pyridin-*N*-oxyd-*O*-sulfonsäure-betaïn ist in seinen reinsten Präparaten eine (bei Ausschluß von Feuchtigkeit) sehr beständige, farblose, kristallinische Substanz, die nach Sintern bei 179—180° unter nur geringfügiger Zersetzung schmilzt und erst bei höherem Erhitzen allmählich Schwefeltrioxyd abgibt.

0.0660 g Sbst.: 0.0872 g BaSO₄. — 0.0560 g Sbst.: 3.85 ccm N (21.3°, 764.4 mm).
C₆H₅O₄NS (175.11). Ber. N 8.00, S 18.31. Gef. N 7.95, S 18.15.

Wasser bewirkt Hydrolyse zu Pyridin-*N*-oxyd-bisulfat, langsam in der Kälte, augenblicklich beim Erwärmen. Daher ist auch die Substanz beim Liegen an der Luft nicht lange beständig. Das bei der Hydrolyse gebildete Pyridin-*N*-oxyd wurde durch Fällen mit Pikrinsäure als Pikrat³⁾ (Schmp. 178.5—179°) bestimmt. 0.079 g Sbst.: 0.135 g Pikrat (92.33% d. Th.). In Natronlauge löst sich das Pyridin-*N*-oxyd-*O*-sulfonsäure-betaïn in einer bisher nicht weiter untersuchten Reaktion mit roter Farbe auf. Offenbar spaltet sich dabei der Pyridinring in entsprechender Weise auf, wie es bei dem *N*-Pyridinium-sulfonsäure-betaïn⁶⁾, C₅H₅N⁺.SO₃⁻.O, der Fall ist. Überhaupt bestehen zwischen beiden Verbindungen große Ähnlichkeiten. Das ganze Verhalten des Pyridin-*N*-oxyd-*O*-sulfonsäure-betaïns zeigt jedenfalls eindeutig, daß die Stickstoff-Sauerstoff-Bindung in ihm fester ist als die Bindung des fraglichen Sauerstoff-Atoms an Schwefel.

429. Paul Baumgarten: Über die vereinfachte Schreibweise von Elektronenformeln.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 2. November 1938.)

Kürzlich ist vorgeschlagen worden¹⁾, aus Gründen der Einfachheit und besseren Übersichtlichkeit in den üblichen Lewisschen Elektronenpunktformeln das Punktpaar durch einen die gleiche Lage einnehmenden Strich (z. B. H|O|H statt H:O:H) zu ersetzen.

B. Eistert²⁾ hält diesen Vorschlag für zu weitgehend und regt seinerseits an, ihn mit der Robinsonschen Schreibweise der Elektronenformeln, nach der das Punktpaar durch den gewöhnlichen Valenzstrich (z. B. H—O—H)

⁶⁾ J. Meisenheimer, a. a. O.

⁷⁾ P. Baumgarten, B. 59, 1166 [1926]. Die Verbindung wird für gewöhnlich abgekürzt nur als *N*-Pyridinium-sulfonsäure bezeichnet.

¹⁾ P. Baumgarten, B. 70, 2500 [1937].

²⁾ B. 71, 237 [1938].