

### 195. Anton v. Wacek und Karl Kratzl: Über Benzylthiuroniumsalze von Aldehyd- und Keton-bisulfitverbindungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Wien, Organ. Abteil.

u. Abteil. f. Chemie d. Holzes.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1943.)

Die Abscheidung von Verbindungen mit Carbonylgruppen durch Schütteln mit gesättigter Natriumbisulfitlösung ist eines der gebräuchlichsten Verfahren. In den meisten Fällen ist eine saubere Abtrennung solcher Stoffe über die schön krystallisierenden und leicht wieder zerlegbaren Bisulfitverbindungen möglich. Nachteile dieser Verbindungen sind, daß sie sich nur selten umkrystallisieren lassen, meist keinen definierten Schmelzpunkt haben und auch der Elementaranalyse nicht zugänglich sind, so daß sie wohl zur Abscheidung und Reinigung, aber nicht für die Identifizierung geeignet sind.

Die Konstitution der Bisulfitverbindungen, die vielfach umstritten war, ist schließlich dahin geklärt worden, daß  $\alpha$ -Oxy-sulfonsäuren vorliegen, was auch durch Versuche aus allerletzter Zeit von R. L. Shriner u. A. H. Land<sup>1)</sup> bestätigt wurde. Zur Abscheidung von Sulfonsäuren aus Lösungen wurde mehrfach<sup>2)</sup> die Fällung als Benzylthiuroniumsalz der allgemeinen

Formel<sup>3)</sup> 
$$\text{R} \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$$
 angewandt.

Gute Erfahrungen, die wir mit diesem Verfahren in einer Reihe von Fällen<sup>4)</sup> gemacht hatten, veranlaßten uns, dies auch bei Bisulfitverbindungen von Aldehyden und Ketonen zu versuchen, wobei Verbindungen

$$\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{SO}_3\text{H} \\ \diagdown \\ \text{R}_1 \end{array} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$$
 (bei Aldehyden  $\text{R}_1 = \text{H}$ ) zu erwarten waren. Wir

gingen dabei von der Annahme aus, daß sich einerseits die Benzylthiuroniumsalze durch ihre Schwerlöslichkeit für den Nachweis auch sehr kleiner Mengen Oxysulfonsäuren und andererseits durch ihre Schmelzpunkte, ihre Zugänglichkeit für die Elementaranalyse und ihre Fähigkeit, sich aus Alkohol umkrystallisieren zu lassen, für die Identifizierung eignen könnten. Wenn sich diese Hoffnung auch nicht in allen Punkten verwirklichen ließ, so werden doch in manchen Fällen diese Verbindungen mit Vorteil herangezogen werden können. Man gelangt mit ihrer Hilfe aus den Bisulfitverbindungen, die im Gange der Abscheidung von Aldehyden oder Ketonen sehr häufig sowieso erhalten werden, direkt zu identifizierbaren Derivaten, ohne den Umweg über die wieder freigemachte und dann mit den üblichen Reagenzien abgeschiedene Carbonylverbindung.

Der Nachweis sehr kleiner Mengen Oxysulfonsäure in einer konz. Natriumbisulfitlösung ist wegen der Schwerlöslichkeit der Bisulfitverbindung des Benzylthiuroniums nicht möglich. Selbst mit dem 30-fachen Volumen verdünnte, kaltgesättigte Bisulfitlösung gibt mit Benzylthiuroniumhydrochlorid noch einen Niederschlag. Hingegen läßt sich in Fällen, wo die Abscheidung

<sup>1)</sup> Journ. Org. Chemistry **6**, 888 [1941] (C. **1943** I, 614).

<sup>2)</sup> E. Chambers u. C. Watt, Journ. Org. Chemistry **6**, 376 [1941].

<sup>3)</sup> Die Formeln der Benzylthiuroniumsalze sind in der vorliegenden Arbeit der Einfachheit halber als Additionsverbindungen angegeben.

<sup>4)</sup> A. v. Wacek, K. Kratzl u. A. v. Bézard, B. **75**, 1348 [1942]; **K** Kratzl, B. **76**, 895 [1943].

einer krystallisierten Bisulfitverbindung schwieriger zu erzielen ist, wie beim Propionaldehyd, die Abscheidung der Oxysulfonsäure aus der wäßr. Lösung in Form des Benzylthiuroniumsalzes erreichen, wenn der Aldehyd mit einem Unterschluß an Bisulfit geschüttelt wurde, so daß in der wäßr. Lösung neben der Aldehyd-Bisulfitverbindung kein überschüssiges Natriumbisulfit vorhanden war. In den Fällen, wo sich die Bisulfitverbindung der carbonylhaltigen Substanz leicht krystallin abscheidet, wurde der Niederschlag abgesaugt, in wenig Wasser wieder gelöst und mit einer 10-proz. wäßr. Benzylthiuroniumhydrochlorid-Lösung, die zur Vermeidung von Hydrolyse mit einer Spur Salzsäure angesäuert war, versetzt. Die bereits krystallin abgeschiedenen Benzylthiuroniumverbindungen wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Wir geben in folgendem die Schmelzpunkte und die Analysenwerte von etlichen solchen Fällungen einiger Aldehyde und Ketone an.

Tafel.

Bisulfitverb. von	Summenformel des Benzyl- thiuroniumsalzes	Schmp.	Analysenzahlen
Propionaldehyd . . . .	$C_{11}H_{18}O_4N_2S_2$	112°	Ber. C 43.14, H 5.88, N 9.15. Gef. „ 43.26, „ 5.84, „ 9.06.
Butyraldehyd . . . . .	$C_{12}H_{20}O_4N_2S_2$	115°	Ber. C 45.00, H 6.25, N 8.75. Gef. „ 45.00, „ 6.31, „ 8.75.
Isovaleraldehyd . . .	$C_{13}H_{22}O_4N_2S_2$	117°	Ber. C 46.51, H 6.59, N 8.38. Gef. „ 46.62, „ 6.41, „ 8.48.
Heptylaldehyd . . . . .	$C_{16}H_{26}O_4N_2S_2$	119°	Ber. C 49.72, H 7.18, N 7.73. Gef. „ 49.63, „ 7.28, „ 7.65.
Octylaldehyd . . . . .	$C_{18}H_{28}O_4N_2S_2$	118°	Ber. C 51.06, H 7.44, N 7.44. Gef. „ 51.03, „ 7.53, „ 7.38.
Benzaldehyd . . . . .	$C_{18}H_{18}O_4N_2S_2$	113°	Ber. C 50.85, H 5.08, N 7.91. Gef. „ 50.77, „ 5.12, „ 7.94.
Vanillin . . . . .	$C_{18}H_{20}O_6N_2S_2$	75°	Ber. C 48.66, H 5.80, N 7.00. Gef. „ 48.23, „ 5.08, „ 7.03.
Aceton . . . . .	$C_{11}H_{18}O_4N_2S_2$	95°	Ber. C 43.11, H 5.90, N 9.15. Gef. „ 42.98, „ 5.90, „ 9.04.
Methyläthylketon . .	$C_{12}H_{20}O_4N_2S_2$ (nicht umkrystallisierbar)	105—110°	Ber. C 45.00, H 6.25, N 8.75. Gef. „ 44.68, „ 5.50, „ 8.55.
—	Bisulfitverb. d. Benzylthiuro- niums $C_8H_{12}O_3N_2S_2$	203°	Ber. C 38.71, H 4.84, N 11.29. Gef. „ 38.62, „ 4.98, „ 11.18.

Die Bisulfitverbindung des Benzylthiuroniums ist in Alkohol sehr schwer löslich. Die Analysenzahlen sind Mittelwerte aus Parallelbestimmungen.

Die Wiedergewinnung des freien Aldehyds, die wir im Falle des Benzaldehyds durchgeführt haben, ist sehr einfach. Nach Aufnahme der Benzylthiuroniumverbindung in verd. Salzsäure wurde mit Wasserdampf destilliert, worauf die berechnete Menge Benzaldehyd zurückgewonnen wurde.

Frl. I. Horak sind wir für die Mitarbeit bei den Versuchen sowie für die Durchführung der Analysen zu großem Dank verpflichtet.