

Abbild. 3. UV-Spektren von: ——— Harnsäure, rein,  
 - - - Schmetterl.-Extr. 1, — · — · — Schmetterl.-Extr. 2,  
 · · · · · Schmetterl.-Extr. 3, — · — · — Schmetterl.-Extr. 4,  
 ( $c = 0.025 \text{ g/l}$  in  $\frac{n}{30} \text{ NaOH}$ )

Man erhält durch Umkristallisieren aus  $n/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3$  das Natriumsalz und nach nochmaligem Umkristallisieren aus Wasser und Ansäuern 150 mg Harnsäure.

$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$  (168.1) Ber. C 35.72 H 2.40 N 33.33 Gef. C 35.39 H 2.48 N 33.40

## 100. Wilhelm Mathes und Walter Sauermilch: Die Reaktion einiger Pyridinaldehyde mit Schwefliger Säure\*)

[Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Dr. F. Raschig G.m.b.H.,  
 Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 31. März 1951)

Es wurde das Verhalten von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyridinaldehyd sowie 6-Methyl- $\alpha$ -pyridinaldehyd gegen freie und gebundene Schweflige Säure untersucht. Abweichend von Benzaldehyd bilden die Pyridinaldehyde beständige freie Pyridyl-oxy-methansulfonsäuren. Ihre Herstellung und Eigenschaften sowie ihre analytische Bestimmung werden beschrieben. Für den  $\alpha$ -Pyridinaldehyd wird eine titrimetrische Bestimmungsmethode angegeben.

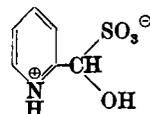
Mit molaren Mengen frisch hergestellter Natriumhydrogensulfit-Lösung, die weder Schwefeldioxyd noch Natronlauge im Überschuß enthält<sup>1)</sup>, liefert  $\alpha$ -Pyridinaldehyd die leicht lösliche Natriumhydrogensulfit-Verbindung. Beim

\*) Umgearbeitete Fassung des Manuskripts. Das Eingangsdatum ist das des ursprünglichen, inhaltlich mit der vorliegenden Fassung übereinstimmenden Manuskripts.

<sup>1)</sup> H. Bucherer u. A. Schwalbe, B. **39**, 2817 [1906].

Ansäuern dieser Lösung fielen farblose Nadeln aus, die sich als die freie  $\alpha$ -Pyridyl-oxy-methan-sulfonsäure erwiesen. Während die sich vom Benzaldehyd ableitenden freien Oxy-methan-sulfonsäuren unbeständig sind, sind, soweit bisher untersucht, in der Pyridinreihe diese Verbindungen stabil und in Wasser so schwer löslich, daß sie mit sehr guter Ausbeute erhalten werden. Infolgedessen eignen sie sich vorzüglich zur Isolierung und Reinigung von Pyridinaldehyden<sup>2)</sup>, insbesondere wenn die Pyridinaldehyde von ihrer Herstellung her<sup>3)</sup> durch Pyridinbasen verunreinigt sind, deren schwefligsaure Salze in Wasser leicht löslich sind.

Diese Oxysulfonsäuren lassen sich auch durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die wäßrigen Lösungen der Pyridinaldehyde gewinnen. Selbst aus 5-proz. Lösungen in Wasser fallen sie mit über 90% Ausbeute aus. Die Schwerlöslichkeit der Pyridyl-oxy-methan-sulfonsäuren in Wasser sowie überhaupt ihre große Beständigkeit beruht wohl auf der innermolekularen Salzbildung, wie dies durch die nebenstehende Formel zum Ausdruck kommt.



$\alpha$ -,  $\gamma$ - und 6-Methyl- $\alpha$ -pyridinaldehyd geben diesen Verbindungstyp.

Die Pyridyl-oxy-methan-sulfonsäuren aus diesen Pyridinaldehyden lassen sich unter Verbrauch von 1 Mol. Alkalihydroxyd quantitativ titrieren, wobei sie in die leicht wasserlöslichen Natriumhydrogensulfit Verbindungen übergehen. Diese verhalten sich gegenüber Jod ähnlich der Natriumhydrogensulfit-Verbindung des Benzaldehyds<sup>4)</sup>. In Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat verbrauchen sie etwas mehr als 2 Atome Jod.

Die Pyridyl-oxy-methan-sulfonsäuren sind kristallisierfreudig und fallen in farblosen Nadeln an, die bei etwa 200° sublimieren. Unter Druck (im geschlossenen Schmp.-Röhrchen) lassen sich die Schmelzpunkte mit der nach dieser Methode üblichen Genauigkeit bestimmen. Mit überschüssigem Natriumhydrogensulfit (3 Moll.) erhält man aus  $\alpha$ -Pyridinaldehyd bei Kühlung in Eis ein Gemisch, bestehend aus der festen Natriumhydrogensulfit-Verbindung und der freien Oxysulfonsäure; im Filtrat ist neutrales Natriumsulfit nachweisbar. Die Bildungsneigung der freien Oxysulfonsäure ist also so groß, daß sie in Gegenwart von neutralem Natriumsulfit im Gleichgewicht vorhanden ist. Die Angaben von C. Harries und G. H. Lénárt<sup>5)</sup>, die aus  $\alpha$ -Pyridinaldehyd und konz. Natriumhydrogensulfit-Lösung statt der erwarteten schwerlöslichen Natriumhydrogensulfit-Verbindung ein schwerlösliches natriumfreies „saures schwefligsaures Salz des Pyridinaldehyds“ erhalten haben wollen, sind durch unsere Ausführungen geklärt.

Aus den Pyridyl-oxy-methan-sulfonsäuren lassen sich die Aldehyde wiedergewinnen, wenn man z. B. nach Zugabe von 30-proz. Schwefelsäure i. Vak. das Schwefeldioxyd abdampft. Dagegen erhält man umgekehrt selbst aus schwach mineralaurer Lösung durch Einleiten von Schwefeldioxyd die Oxysulfonsäuren als Niederschlag<sup>6)</sup>.

<sup>2)</sup> Anm. bei der Korrektur (3. Juli 1951): Auch  $\beta$ -Pyridinaldehyd gibt, wie inzwischen festgestellt wurde, schwerlösliche  $\beta$ -Pyridyl-oxy-methan-sulfonsäure.

<sup>3)</sup> B. 84, 452 [1951].

<sup>4)</sup> T. D. Stewart u. L. H. Donnally, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 2333, 3555 [1932]; L. H. Donnally, Ind. eng. Chem., analyt. Edit. 5, 91 [1933] (C. 1933 I, 3989).

<sup>5)</sup> A. 410, 100 [1915].

<sup>6)</sup> Die Herstellung der Pyridyl-oxy-methan-sulfonsäuren ist z. Patent angemeldet.

## Beschreibung der Versuche

$\alpha$ -Pyridyl-oxy-methan-sulfonsäure: 50 g  $\alpha$ -Pyridinaldehyd werden in 500 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung Schwefeldioxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Die farblosen Kristalle werden abgesaugt. Erhalten: 83.9 g (94.5% d.Th.). Ein Teil der Kristalle wurde in der Trockenpistole (Chloroform) 2 Stdn. über Diphosphorpentoxyd getrocknet; Schmp. im geschlossenen Röhrchen 205°.

$C_8H_7O_4NS$  (189.0) Ber. C 38.09 H 3.70 N 7.40 S 16.93 O 33.85

Gef. C 38.52 H 3.88 N 6.98 S 17.27 O 33.31

Die  $\alpha$ -Pyridyl-oxy-methan-sulfonsäure bildet sich auch aus der salzsauren Lösung des Pyridinaldehyds (1 g in 10 ccm  $n$  HCl) beim Sättigen mit Schwefeldioxyd. Sie läßt sich mit Natronlauge und Bromthymolblau als Indicator quantitativ titrieren.

0.1890 g Sbst.: Ber. 10.0 ccm 0.1  $n$  NaOH Gef. 10.0 ccm 0.1  $n$  NaOH

Titration mit Jod in hydrogencarbonat-alkal. Lösung:

0.1891 g Sbst.: Ber. 20.0 ccm 0.1  $n$  J Gef. 20.4 ccm 0.1  $n$  J

Die  $\gamma$ -Pyridyl-oxy-methan-sulfonsäure läßt sich unter den gleichen Bedingungen, wie bei der Verarbeitung von  $\alpha$ -Pyridinaldehyd angegeben, herstellen; farblose Kristalle vom Schmp. 243° (im geschlossenen Röhrchen).

Die 6-Methyl- $\alpha$ -pyridyl-oxy-methan-sulfonsäure ist ebenfalls wie bei  $\alpha$ -Pyridyl-oxy-methan-sulfonsäure beschrieben erhältlich; farblose Kristalle vom Schmp. 185° (geschlossenes Röhrchen).

Alle untersuchten Pyridyl-oxy-sulfonsäuren sind in Wasser schwer löslich.

Rückgewinnung von  $\alpha$ -Pyridinaldehyd aus der Oxysulfonsäure: 5 g  $\alpha$ -Pyridyl-oxy-methan-sulfonsäure werden mit einer Mischung aus 10 ccm Wasser und 5 ccm konz. Schwefelsäure unter Rückfluß (Schliffapparat) zersetzt. Der Kühler steht unter Vakuum von 510 Torr. Durch eine Siedecapillare wird Stickstoff als Schutzgas eingeleitet. Unter gelindem Sieden wird das freiwerdende Schwefeldioxyd abgesaugt. Nach 20 Min. sind alle Kristalle gelöst. Es wird weiter 40 Min. erhitzt. Die erkaltete Lösung wird mit 50 ccm Benzol und 50 ccm einer 20-proz. Natriumcarbonat-Lösung geschüttelt; das Benzol wird abgetrennt und die wäbr. Schicht noch zweimal mit je 25 ccm Benzol ausgeschüttelt. Das gesamte Benzol kann i. Vak. fraktioniert abdestilliert werden, zweckmäßig unter Stickstoff. Zur quantitativen Bestimmung haben wir das Benzol 3 mal mit je 50 ccm 0.5  $n$   $H_2SO_4$  ausgeschüttelt, nach Abtrennung des Benzols auf 500 ccm aufgefüllt und 20 ccm nach W. Ponnendorf<sup>7)</sup> titriert (nähere Angaben s. am Schluß des Versuchsteiles).

Ber. 21.2 ccm 0.1  $n$   $AgNO_3$  Gef. 21.3 ccm 0.1  $n$   $AgNO_3$

$\alpha$ -Pyridinaldehyd und Natriumhydrogensulfid: Beim Zusammengeben von  $\alpha$ -Pyridinaldehyd und Natriumhydrogensulfid in molaren Mengen tritt Erwärmung, aber keine Kristallabscheidung auf, auch nicht beim Kühlen mit Eis + Kochsalz.

Dagegen fällt bei drei- und mehrfachem Überschuß an Natriumhydrogensulfid-Lösung ein Gemisch der freien  $\alpha$ -Pyridyl-oxy-methan-sulfonsäure mit ihrem Natriumsalz aus. Nach dem Absaugen dieses Gemisches enthält die Mutterlauge neutrales Natriumsulfid<sup>1)</sup>. Die freie Oxysulfonsäure läßt sich durch Auswaschen mit Wasser leicht von dem beigemengten Natriumsalz befreien.

Beim Ansäuern der Natriumhydrogensulfid-Lösung des  $\alpha$ -Pyridinaldehyds fällt in sehr guter Ausbeute die freie  $\alpha$ -Pyridyl-oxy-methan-sulfonsäure aus.

Quantitative Bestimmung von  $\alpha$ -Pyridinaldehyd: Die 1-proz. Lösung von  $\alpha$ -Pyridinaldehyd in Wasser hat ein  $p_H$  von 7.3. Auf dieser geringen Basizität läßt sich kaum eine quantitative Bestimmungsmethode aufbauen. Die sonst üblichen Methoden der Aldehydbestimmung durch Fällung der Hydrazone oder Oxime versagen infolge der erheblichen Löslichkeit dieser Derivate in der Pyridinreihe.  $\alpha$ -Pyridinaldehyd verbraucht in wäbr. Lösung kein Jod, auch nicht i. Ggw. von Natriumhydrogencarbonat. Als bisher beste Bestimmungsmethode fanden wir die argentometrische nach W. Ponnendorf<sup>7)</sup>, und zwar die Makromethode II. Dieses insbesondere für Acetaldehyd ausgear-

<sup>7)</sup> B. 64, 1917 [1931].

beitete Bestimmungsverfahren läßt sich auf  $\alpha$ -Pyridinaldehyd übertragen und gestattet die quantitative Erfassung des  $\alpha$ -Pyridinaldehyds, auch i. Ggw. von Picclin und Natriumhydrogensulfid. Sie basiert auf der Reduktion von Silberoxyd zu Silber durch Aldehyd, wobei durch gleichzeitig mit dem Silberoxyd ausgefallenes Magnesiumhydroxyd die Oberfläche des ersteren erheblich vergrößert wird. Nicht reduziertes überschüss. Silberoxyd wird als Sulfat gelöst und zurücktitriert. Für unsere Versuche genügten dabei 0.1 n Lösungen.

$C_6H_5NO$  (107.0) 0.107 g Sbst.: Ber. 20.0 ccm 0.1 n  $AgNO_3$  Gef. 20.0 ccm 0.1 n  $AgNO_3$

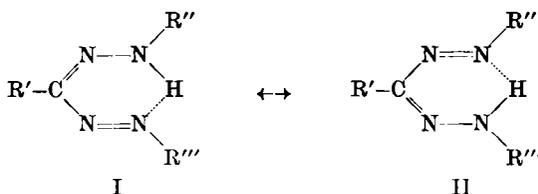
### 101. Isolde Hausser, Dietrich Jerchel und Richard Kuhn: Über die Kupplung von Naphthylhydrazonen mit Diazoniumsalzen\*); spektroskopische Unterscheidung zwischen *N*-Naphthyl-formazanen und isomeren Azoverbindungen

[Aus dem Max Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Abteilung für Physikalische Therapie und Institut für Chemie]

(Eingegangen am 19. März 1951\*\*)

Frühere Autoren haben angenommen, daß Aldehyd-naphthylhydrazone so wie die entsprechenden Aldehyd-phenylhydrazone mit Diazoniumsalzen Formazane liefern, d. h. mit der Methingruppe kupplern, die den Hydrazon-Rest trägt. Teilweise bzw. überwiegend erfolgt jedoch bei den Derivaten des  $\alpha$ -Naphthylhydrazins Kupplung in 4-Stellung, bei denjenigen des  $\beta$ -Naphthylhydrazins in 1-Stellung. Die gebildeten Azoverbindungen liefern bei reduktiver Spaltung mit Zinn(II)-chlorid 1.4- bzw. 1.2-Diamino-naphthalin. Sie zeigen nicht die für Formazane charakteristische „Rot  $\rightleftharpoons$  Gelb“-Umlagerung bei Belichtung; sie sind keine Formazane. Ihre Existenz kann nicht gegen die Formulierung der Formazane mit H-Brücken ins Feld geführt werden.

In den von R. Kuhn und D. Jerchel<sup>1)</sup> sowie von L. Hunter und C. B. Roberts<sup>2)</sup> untersuchten Beispielen sind, einerseits aus Hydrazonen der Formel  $R' \cdot CH : N \cdot NH \cdot R''$  durch Kupplung mit diazotierten Aminen  $R''' \cdot NH_2$



andererseits aus den Diazoniumsalzen von  $R'' \cdot NH_2$  und Hydrazonen der Formel  $R' \cdot CH : N \cdot NH \cdot R'''$  stets paarweise identische Formazane erhalten worden. Diese Ergebnisse haben zur Annahme der mesomeren Grenzzustände I und II und damit zu einer Formulierung der Formazane mit Wasserstoff-

\*) Vorgetragen von R. Kuhn in einer Reilly-lecture an der University of Notre Dame Indiana (USA), am 15. Mai 1950.

\*\*\*) Die Angaben über die spektroskopischen Untersuchungen gingen am 4. Mai 1951 bei der Redaktion ein. <sup>1)</sup> B. 74, 941 [1941]. <sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1941, 820