

näher darauf eingegangen werden. Das eine zeigt sich aber ohne weiteres, daß die beiden CO-Gruppen des Acetonyl-acetons keinen Einfluß aufeinander im Gegensatz zu  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diketonen besitzen. Polarographisch hatte sich ergeben, daß Acetonyl-aceton im Gegensatz zu Diacetyl und Acetyl-aceton nicht reduzierbar ist; also wieder das gleiche Ergebnis bei beiden Methoden.

Schon diese wenigen Beispiele dürften die weitgehende Parallelität zwischen Reduktionspotential, Absorptions-Spektrum und Raman-Spektrum genügend beweisen. Für Struktur-Untersuchungen wird es von hohem Wert sein, nicht nur eine dieser Methoden zur Stützung einer Konstitutionsformel heranzuziehen, sondern alle verfügbaren, wie z. B. auch den Kerr-Effekt und die Molekular-Refraktion. Denn die Eigenschaften z. B. der CO-Gruppe wirken sich bei jeder Methode verschieden aus. Erst ein Vergleich aller auf ganz verschiedene Weise gewonnenen Ergebnisse kann den erstrebten Einblick in die Struktur der Molekel bringen.

Hrn. Prof. Dr. P. A. Thiessen, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, danken wir für sein förderndes Interesse bei der Ausführung dieser Arbeit sowie für die Bereitstellung von Mitteln.

### 348. Paul Baumgarten: Über die durch Schwefelsäure bewirkte Spaltung (Sulfolyse) von Harnstoff. Ein einfacher Weg zur Herstellung von Amido-sulfonsäure und Imido-sulfonat.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]  
(Ringegangen am 9. Juli 1936.)

Die ersten Produkte der Umsetzung von Harnstoff und Schwefelsäure sind Harnstoff-sulfate, die, dem Mol.-Verhältnis der reagierenden Stoffe entsprechend, entweder die Zusammensetzung eines normalen Sulfates,  $2\text{CH}_4\text{ON}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4^1$ ), oder die eines Bisulfates,  $\text{CH}_4\text{ON}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4^2$ ), aufweisen können. Bei Temperaturen über  $100^\circ$  geht die Einwirkung von Schwefelsäure aber weiter und führt eine Spaltung von Harnstoff herbei.

Erhitzt man Harnstoff mit überschüssiger 100-proz. Schwefelsäure auf  $130-140^\circ$ , so beobachtet man bald eine Kohlensäure-Entwicklung, die nach einigen Min. ihren Höhepunkt und wenig später ihr Ende erreicht hat, während sich gleichzeitig mit dem Einsetzen der lebhaften Kohlendioxyd-Entbindung eine farblose, krystallinische Substanz: Amido-sulfonsäure, auszuscheiden beginnt. Daneben entsteht noch Ammoniak, das, als Bisulfat gebunden, in der überschüssigen, Schwefelsäure gelöst verbleibt. Der Reaktionsverlauf läßt sich somit durch folgende Bruttogleichung wiedergeben:

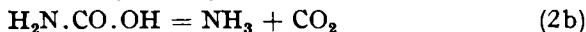


Wir haben es mit einer durch Schwefelsäure bewirkten Spaltung von Harnstoff zu tun, wobei eine Amido-Gruppe des Harnstoffs den

<sup>1)</sup> L. Palfray, Compt. rend. Acad. Sciences 200, 1051 [1935].

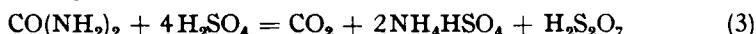
<sup>2)</sup> Erstmals in vorliegender Arbeit beschrieben.

Sulfonsäure- und seine Carbonyl-Gruppe den Hydroxyl-Rest der Schwefelsäure bindet. Es entstehen Amido-sulfonsäure und Carbaminsäure, welche letztere sofort weiter in Kohlendioxyd und Ammoniak zerfällt:



Dieser Vorgang steht in völliger Analogie zur Hydrolyse des Harnstoffs und soll deshalb als Sulfolyse bezeichnet werden.

Die Ausbeuten an Amido-sulfonsäure sind keineswegs quantitativ und hängen überdies von dem angewandten Überschuß an Schwefelsäure ab; sie fallen mit steigenden Mengen von Schwefelsäure. Dieser Tatbestand und die neben den bereits erwähnten Umsetzungsprodukten noch auftretende Pyroschwefelsäure weisen auf eine weitere Reaktion hin, die durch Gleichung 3 ausgedrückt werden kann.

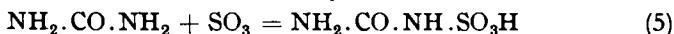


Im Endeffekt haben wir es bei dieser Reaktion mit einer Spaltung von Harnstoff unter gleichzeitigem Freiwerden von Schwefeltrioxyd zu tun, das von der überschüssigen Schwefelsäure als Pyroschwefelsäure gebunden wird. Ob eine solche Reaktion tatsächlich vor sich geht oder ob sie nur durch eine nachträgliche Umsetzung bereits entstandener Amido-sulfonsäure mit Schwefelsäure im Sinne von Gleichung 4 vorgetäuscht wird, konnte nicht völlig eindeutig entschieden werden.



Mit der letztgenannten Möglichkeit steht die Feststellung in bester Übereinstimmung, daß die Amido-sulfonsäure unter den bei der Harnstoff-Sulfolyse herrschenden Bedingungen Schwefelsäure im angeführten Sinne zu sulfonieren vermag, und zwar zu einem Betrage, der die hinter der Theorie zurückbleibenden Ausbeuten an Amido-sulfonsäure durchaus erklärt. Zu berücksichtigen ist hierbei noch, daß die bei der Harnstoff-Sulfolyse auftretende Amido-sulfonsäure sofort nach ihrer Entstehung ungleich energischer mit Schwefelsäure reagieren könnte als im isolierten, krystallisierten Zustande, in dem sie, wenn auch feinst gepulvert, bei der direkten Sulfonierung von Schwefelsäure angewandt werden muß.

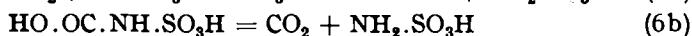
Leichter als mit Schwefelsäure-Monohydrat tritt Sulfolyse von Harnstoff mit rauchender Schwefelsäure ein. Hier geht der eigentlichen sulfolytischen Spaltung eine Sulfonierung von Harnstoff zu Carbamido-monosulfonsäure,  $\text{NH}_2\text{CO.NH.SO}_3\text{H}$ , durch das in der rauchenden Schwefelsäure vorhandene Schwefeltrioxyd voraus:



Die Carbamido-monosulfonsäure ist bereits früher<sup>3)</sup> durch Sulfonierung von Harnstoff mit *N*-Pyridinium-sulfonsäure als Pyridiniumsalz und daraus auch in Form anderer Salze erhalten worden. Sie konnte nun mit Hilfe ihrer charakteristischen Reaktionen auch in der Auflösung von Harnstoff in rauchender Schwefelsäure und ebenfalls in dem unmittelbaren Einwirkungsprodukt von freiem Schwefeltrioxyd auf Harnstoff nachgewiesen werden.

<sup>3)</sup> P. Baumgarten u. I. Marggraff, B. 64, 301 [1931].

Gleich dem Harnstoff erleidet auch die Carbamido-monosulfonsäure bei der Behandlung mit Schwefelsäure eine Sulfolyse, wobei es den Gleichungen 6a und 6b gemäß zur Bildung von 2 Mol. Amido-sulfonsäure aus einem Mol. Carbamido-monosulfonsäure kommen sollte.



Läßt man also auf Harnstoff rauchende Schwefelsäure einwirken, so müßten wegen des intermediären Auftretens von Carbamido-monosulfonsäure aus 1 Mol. Harnstoff 2 Mol. Amido-sulfonsäure entstehen statt nur eines Mol. bei Anwendung von Monohydrat. Das ist auch tatsächlich annähernd der Fall, vorausgesetzt, daß die zur Umsetzung gelangende rauchende Säure ungefähr die Zusammensetzung von Pyroschwefelsäure hat. Unter diesen Bedingungen wurden Ausbeuten an Amido-sulfonsäure bis zu 94 % der nach der summarischen Reaktionsgleichung 7 errechneten erhalten.



Bei Verwendung von Oleum geringeren Schwefeltrioxyd-Gehaltes hingegen bleiben die Ausbeuten zurück, selbst wenn das insgesamt in der Reaktionsflüssigkeit vorhandene Schwefeltrioxyd im Überschuß ist. Offenbar wird dann, da die Kohlendioxyd-Entwicklung auch in diesem Falle quantitativ verläuft, nicht nur Carbamido-monosulfonsäure sulfolytisch gespalten, sondern auch Harnstoff unmittelbar, wobei ja eine Amido-Gruppe als Ammoniak in Erscheinung tritt. Harnstoff wird also in Oleum eines Schwefeltrioxyd-Gehaltes, der unter dem von Pyroschwefelsäure liegt, nicht völlig zu Carbamido-monosulfonsäure umgesetzt, sondern bleibt teilweise unsulfoniert.

Diese Folgerung wird vor allem durch die Tatsache gestützt, daß Carbamido-monosulfonsäure selbst, ähnlich wie Amido-sulfonsäure, nur erheblich leichter, nach Gleichung 8 Schwefelsäure unter Rückbildung von Harnstoff zu Pyroschwefelsäure sulfonierte. Daher wird Carbamido-monosulfonsäure durch Schwefelsäure-Monohydrat auch keineswegs quantitativ unter Bildung von 2 Mol. Amido-sulfonsäure gespalten.



Andererseits vermag aber, wie schon angeführt, Pyroschwefelsäure mit Harnstoff wieder im umgekehrten Sinne (Gleichung 8) zu reagieren, und zwar — im Gegensatz zur irreversiblen Reaktion von Amido-sulfonsäure mit Schwefelsäure (Gleichung 4) — wohl deswegen, weil beim Harnstoff die zusätzlich eintretende Salzbildung am Carbonyl erfolgt. Die Amido-Gruppen bleiben frei und gehen nicht in koordinativ gesättigtes und daher nicht mehr reaktionsfähiges Ammonium-Ion über.

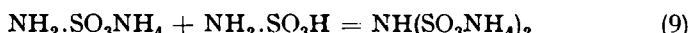
Die Reaktion von Harnstoff mit rauchender Schwefelsäure verläuft bei wesentlich tieferen Temperaturen als bei Anwendung von Monohydrat. Je höher der Gehalt des angewandten Oleums an Schwefeltrioxyd ist, bei um so tieferer Temperatur tritt die Reaktion ein, im günstigsten Falle schon bei 80—90°. Da diese Temperaturen bereits durch die bei Umsetzung von Harnstoff mit Schwefelsäure zu Sulfat freiwerdende Wärme erreicht werden können und auch die weiteren Reaktionen zum Teil unter Wärme-Entwicklung verlaufen, so ist die unmittelbare Umsetzung von Harnstoff und rauchender Schwefelsäure von größter Heftigkeit. Es ist daher zweckmäßiger, zuerst den Harnstoff in Monohydrat oder auch der üblichen konz. Schwefelsäure aufzulösen und dann unter Kühlung die nötige Menge hochprozentiges Oleum hinzuzufügen. Bringt man jetzt auf die notwendige Temperatur, so geht die Reaktion unter stürmischer Kohlendioxyd-Ent-

wicklung und Abscheidung von Amido-sulfonsäure rasch vor sich. Man mildert auch den Ablauf dieser Phase, indem man das Reaktionsgemisch in Anteilen nach und nach umsetzt.

In dieser Weise gelingt es, Amido-sulfonsäure in einfachster Weise schnell aus leicht zugänglichen Materialien: Harnstoff und rauchender Schwefelsäure, herzustellen, so daß diese sonst verhältnismäßig umständlich zu gewinnende Substanz nunmehr im Laboratorium nicht nur den bereits vorgeschlagenen<sup>4)</sup>, sondern vielleicht auch weiteren Verwendungszwecken dienen kann.

Ein anderes Reaktionsprodukt als Amido-sulfonsäure wird erhalten, wenn man Harnstoff und Schwefelsäure in molekularen Mengen, also Harnstoffbisulfat, bei geeigneter Temperatur (etwa 140°) umsetzt. Auch hier entwickelt sich Kohlensäure; es kommt aber nicht zur Ausscheidung von Amido-sulfonsäure, sondern das Reaktionsgemisch erstarrt nach wenigen Min. zu einer festen, krystallinischen Masse, die neben Sulfat hauptsächlich aus imido-disulfonaurem Ammonium besteht.

Der Weg zu diesem Stoff wird sicherlich auch über eine Sulfolyse von Harnstoff verlaufen. Bei dieser entstehen nach den Gleichungen 2a und 2b neben Kohlendioxyd Amido-sulfonsäure und Ammoniak. Da im vorliegenden Fall keine überschüssige Schwefelsäure vorhanden ist, um das gesamte Ammoniak aufzunehmen, so wird es auch von der gebildeten Amido-sulfonsäure gebunden werden; es entsteht Ammonium-amido-sulfonat, das nun mit freier Amido-sulfonsäure nach Gleichung 9 unter Bildung von Ammonium-imidosulfonat reagiert. Eine solche Reaktionsweise konnte durch Umsetzung eines molekularen Gemisches von freier

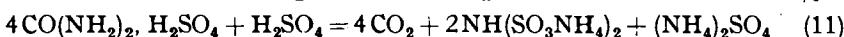


Amido-sulfonsäure und ihrem Ammoniumsalz mit nahezu quantitativem Verlauf bestätigt werden.

Entsprechend den eben gemachten Ausführungen kann die Gesamtreaktion bei der Zersetzung von Harnstoff-bisulfat durch Schema 10 ausgedrückt werden. Nach dieser Formulierung würde ein Drittel des ange-



wandten Harnstoff-bisulfates dazu dienen, um das bei der Reaktion entstehende überschüssige Ammoniak aufzunehmen und so für die Bildung von Imido-sulfonat verloren gehen. Man kann dies dadurch vermeiden, daß man die Umsetzung von Harnstoff-bisulfat mit einem entsprechenden Überschuß von Schwefelsäure gemäß Gleichung 11 durchführt. Rund 80% des



eingesetzten Harnstoffs gehen dann im Sinne dieses Schemas in Imido-sulfonat über. Die Isolierung des Imido-sulfonats geschieht entweder über das Triammoniumsalz oder besser über das schwer lösliche Dikaliumsalz.

<sup>4)</sup> Als Sulfonierungsmittel s. Krafft u. Bourgeois, B. **25**, 472 [1892]; K. A. Hofmann u. E. Biesalski, B. **45**, 1394 [1912]; Paal u. Kretschmer, B. **27**, 1241 [1894]; Dtsch. Reichs-Pat. 558296 (C. **1932** II, 2724). — Verwendung in der Analyse s. K. A. Hofmann u. E. Biesalski, B. **45**, 1394 [1912] (Urtiter-Stellung); P. Baumgarten u. I. Marggraff, B. **63**, 1019 [1930] (Nachweis u. Bestimmung von Nitrit, Zerstörung von Nitrit für den Nitrat-Nachweis); vergl. auch F. L. Hahn u. P. Baumgarten, B. **63**, 3028 [1930].

Auch diese Umsetzung stellt ein einfaches und schnell auszuführendes Laboratoriumsverfahren dar.

Die im vorstehenden beschriebene am Harnstoff studierte Sulfolyse soll auch bei anderen geeigneten Verbindungen untersucht werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Umsetzung von Harnstoff mit Schwefelsäure-Monohydrat.

Man löst 0.3 g Harnstoff in 1.5 ccm 100-proz. Schwefelsäure und erhitzt unter gelegentlichem Röhren auf 140°. Nach etwa 1 Min. setzt eine Kohlensäure-Entwicklung ein, die nach knapp 5 Min. ihren Höhepunkt erreicht, während sich gleichzeitig Amido-sulfonsäure ausscheiden beginnt, und nach etwa 8 Min. ist die Reaktion beendet. Man läßt abkühlen, saugt nach mehrstdg. Stehenlassen durch eine Glasfilter-Nutsche ab und trocknet die Amido-sulfonsäure noch einige Zeit auf Ton an der Luft. Ausbeute 0.295 g, d. s. rund 61% d. Th.

Die Amido-sulfonsäure wurde hier wie auch in den folgenden Versuchen durch ihre charakteristischen Reaktionen und durch ihren Schmelzpunkt (206°, unt. Zers.) nach Umkristallisieren aus Wasser identifiziert.

Nimmt man die Umsetzung einer gleichen Lösung von Harnstoff in Schwefelsäure bei 110° vor, so beginnt sich erst nach ungefähr 8 Min. Kohlendioxyd zu entwickeln; aber auch nach 1 Stde. ist die Gas-Entwicklung noch nicht beendet, und die Ausbeute an Amido-sulfonsäure — es erfolgt erst nach längerem Aufbewahren des abgekühlten Reaktionsgemisches Ausscheidung — ist geringfügig. Erst bei einer Temperatur von 130—135° werden Reaktionsverlauf und Ausbeuten ähnlich wie bei der oben beschriebenen Umsetzung bei 140°, doch ist die Dauer wesentlich länger (20—25 Min.). Bei einer Temperatur um 150° hingegen ist die Reaktion schon nach 5 Min. beendet; aber hier sind die Ausbeuten wieder erheblich geringer, da weitgehende Sulfonierung von Schwefelsäure durch Amido-sulfonsäure eintritt.

Ebenfalls ungünstig wirkt ein größerer Überschuß an Schwefelsäure. 0.3 g Harnstoff und 2.5 ccm 100-proz. Schwefelsäure z. B. geben bei einer Reaktions-Temperatur von 135° nur noch eine Ausbeute an Amido-sulfonsäure von 0.110 g oder rund 23% d. Th.

#### Reaktion von Amido-sulfonsäure mit Schwefelsäure.

0.5 g fein gepulverte Amido-sulfonsäure werden in 1.5 ccm 100-proz. Schwefelsäure unter gelegentlichem Röhren 20 Min. bei 130—135° erhitzt. Man läßt abkühlen, saugt nach Stehenlassen über Nacht die nicht in Reaktion getretene Amido-sulfonsäure ab und trocknet sie noch auf Ton an der Luft. Es wurden zurückgewonnen 0.270 g. Aus einer 20 Min. auf 110° erwärmen Lösung von 0.5 g Amido-sulfonsäure in 2.5 ccm Schwefelsäure-Monohydrat lassen sich 0.445 g Amido-sulfonsäure wiedergewinnen.

Erhitzt man 0.5 g Amido-sulfonsäure in 2.5 ccm 100-proz. Schwefelsäure 5 Min. bei 147°, so erhält man eine klare Lösung, aus der sich Amido-sulfonsäure nicht mehr ausscheidet. Auch in der Lösung läßt sie sich nicht nachweisen; denn eine auf Eis gegossene Probe gibt nach Ausfällen der Schwefelsäure als Bariumsulfat keine weitere Reaktion mit Bariumchlorid mehr, weder beim Kochen noch nach Zugabe von Ammoniumnitrit (zur Zerstörung möglicherweise vorhandener Amido-sulfonsäure). Wohl aber lassen sich Ammoniak und Pyroschwefelsäure nachweisen. Zur Feststellung von Ammoniak versetzt man eine auf Eis gegossene Probe der Reaktionsflüssigkeit mit Natronlauge. Zum Nachweis von Pyro-

schwefelsäure gießt man 0.5 ccm der Reaktionsflüssigkeit unter Um- schütteln auf Eis, gibt zur kalten wäßr. Lösung sofort 2 ccm Pyridin (Bil- dung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure) und nach  $\frac{1}{2}$  Min. überschüssige 15-proz. Natronlauge (Aufspaltung zum Natriumsalz des *enol*-Glu- taconaldehydes<sup>5)</sup>) hinzu. Die gelbe Lösung wird mit wenig Anilin ver- setzt und mit konz. Salzsäure angesäuert, wodurch sie sich intensiv orange färbt und nach einigem Stehenlassen eine geringe Menge eines roten, feinkristallinen Niederschlages von Glutaconaldehyd-dianil-Hydrochlorid ausfallen läßt. Eine gleich behandelte Probe von der zur Reaktion ver- wandten 100-proz. Schwefelsäure gibt auch nach Umsetzung mit Anilin und Salzsäure nur eine ganz schwache Gelbfärbung.

Pyroschwefelsäure läßt sich in gleicher Weise auch in einem  $\frac{1}{4}$  Stde. auf 130—135° erhitzen Ansatz von 0.3 g Harnstoff in 2.5 ccm 100-proz. Schwefelsäure nach- weisen. Auch hier erhält man nach der letzten Behandlung mit Anilin und Salzsäure eine kräftig orange gefärbte Lösung, aus der sich ein geringer Niederschlag des Glutacon- aldehyd-dianil-Hydrochlorides abscheidet.

#### Umsetzung von Carbamido-monosulfonsäure mit Schwefelsäure.

1.1 g wasserfreies Pyridiniumsalz der Carbamido-monosulfon- säure<sup>6)</sup>, in 2.5 ccm 100-proz. Schwefelsäure gelöst, werden auf 110° er- hitzt. Die Kohlendioxyd-Entwicklung setzt hier sofort ein, und bald be- ginnt sich auch Amido-sulfonsäure abzuscheiden. Nach ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stde. ist die Reaktion beendet. Die Isolierung der Amido-sulfonsäure erfolgt wie in den vorstehend beschriebenen Versuchen. Ausbeute 0.48 g, d. s. rund 50% der nach Gleichung 6a und 6b zu erwartenden Menge.

Löst man 1.1 g wasserfreies Pyridiniumsalz der Carbamido-mono- sulfonsäure in 1.5 ccm 100-proz. Schwefelsäure, so läßt sich die hierbei gebildete Pyroschwefelsäure ohne weiteres nach Ausgießen auf Eis durch die Reaktion mit Pyridin und weiterhin mit Natronlauge, Anilin und Salz- säure — es entsteht ein verhältnismäßig recht erheblicher Niederschlag von Glutaconaldehyd-dianil-Hydrochlorid — eindeutig nachweisen.

#### Harnstoff und Schwefeltrioxyd.

Über in einem Porzellan-Schiffchen befindlichen, fein gepulverten Harn- stoff wird in einem Glasrohr aus auf etwa 80° erhitzen Oleum mit Luft abblasenes Schwefeltrioxyd geleitet. Der hierbei zusammensinternde Harnstoff nimmt auch in Gegenwart von sich auf ihm kondensierendem, freiem Schwefeltrioxyd nach dessen Entfernung im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure knapp 0.5 Mol. Schwefeltrioxyd für 1 Mol. Harnstoff auf. Man erhält eine schmierige hygrokopische Masse. Behandelt man diese mit Pyridin und absol. Alkohol, so ergibt sich ein Öl, das nach Verreiben mit frischem absol. Alkohol krystallin erstarrt. Die krystalline Substanz ist das Pyridiniumsalz der Carbamido-monosulfonsäure<sup>6)</sup>. Sie gibt als solches mit angesäuerten Bariumchlorid-Lösung in der Kälte keine Fällung, wohl aber beim Kochen; aus dem Filtrat der aufgekochten Lösung fällt auf Zusatz von Ammoniumnitrit kein weiteres Bariumsulfat.

<sup>5)</sup> P. Baumgarten, B. **67**, 1100 [1934].

<sup>6)</sup> P. Baumgarten u. I. Marggraff, B. **64**, 304 [1931].

### Harnstoff und rauchende Schwefelsäure.

Nachweis der Bildung von Carbamido-monosulfonsäure: 0.3 g Harnstoff werden in 1 ccm 100-proz. Schwefelsäure gelöst und nach Abkühlung 0.8 ccm 70-proz. Oleum hinzugegeben, wobei wieder Erwärmung eintritt. Das erkalte Reaktionsgemisch wird vorsichtig auf Eis ausgegossen. Man läßt zur vollständigen Hydrolyse von Pyroschwefelsäure 15 Min. auf Eis stehen — die Reaktion mit Pyridin und weiterhin mit Natronlauge usw. ist dann negativ —, fällt in der Kälte die Schwefelsäure mit überschüssigem Bariumchlorid aus und zentrifugiert. Das klare Zentrifugat zeigt die Reaktionen der Carbamido-monosulfonsäure: Es gibt beim Kochen sofort eine Bariumsulfat-Fällung, auf Zusatz von Ammonium-nitrit entsteht aber keine weitere Fällung mehr.

Quantitative Verfolgung der Reaktion von Harnstoff mit rauchender Schwefelsäure: 0.3005 g Harnstoff werden in einem Kölbchen mit 1.3 ccm 100-proz. Schwefelsäure und nach dem Erkalten der Lösung mit 0.9 ccm 70-proz. Oleum versetzt. Das Kölbchen wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung wird trockne, kohlensäure-freie Luft eingeleitet, durch die andere das sich entwickelnde Kohlendioxyd abgeleitet. Dieses muß zuerst ein erweitertes Glasrohr, das mit mit 96-proz. Schwefelsäure getränkter Glaswolle angefüllt ist, durchstreichen, bevor es in den Kali-Apparat eintreten darf. Die Reaktion wird durch Erhitzen des Kölbchens im Bade von 90—100° in knapp 5 Min. durchgeführt und das entwickelte Kohlendioxyd durch Luft verdrängt.

$\text{CO}_2$ . Ber. 0.2202 g. Gef. 0.2210 g.

Schwefelsäure läßt sich in der Kalilauge des Kali-Apparates nicht nachweisen.

Es wurde in diesen Versuche auch die gebildete Amido-sulfonsäure bestimmt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis ausgegossen, mit Eiswasser ausgespült und auf 100 ccm aufgefüllt. In je 5 ccm wurden freie Schwefelsäure (durch Fällen mit Bariumchlorid-Lösung bei Raum-Temp.) und Schwefelsäure + Amido-sulfonsäure (nach Überführung dieser in Schwefelsäure durch Ammoniumnitrit) bestimmt. Die Differenz der beiden Sulfat-Fällungen — 0.0968 g  $\text{BaSO}_4$  — entsprach der in 5 ccm enthaltenen Amido-sulfonsäure. Die Ausbeute an Amido-sulfonsäure betrug 82.9% der nach Gleichung 7 theoretisch möglichen. Die währ. Reaktionsflüssigkeit entwickelte mit Natronlauge Ammoniak.

### Herstellung von Amido-sulfonsäure.

30 g Harnstoff (1 Mol.) werden in 50 ccm 100-proz. Schwefelsäure (etwa 2 Mol.) unter Wasserkühlung und Rühren eingetragen. Zu der höchstens 40° warmen, klaren Lösung gibt man ebenfalls unter Wasserkühlung und Rühren nach und nach 75 ccm etwa 70-proz. Oleum hinzu, wobei die Temperatur nicht wesentlich über 45° steigen soll. Dann beobachtet man keine nennenswerte Kohlendioxyd-Entwicklung, und das Reaktionsgemisch bleibt beständig. Bei höherem Temperaturanstieg kann es nämlich schon von selbst zur letzten unter Kohlendioxyd-Entwicklung verlaufenden Reaktionsphase kommen, die unter diesen Umständen einen überaus stürmischen, unkontrollierbaren Verlauf annimmt. Um die Heftigkeit dieses Vorganges zu mildern, verfährt man am besten so, daß man das bei der angegebenen Temperatur hergestellte Reaktionsgemisch in Anteilen nach und nach umsetzt. Man gibt in ein Becherglas von etwa 300 ccm Inhalt einen kleinen

Anteil der Mischung und erwärmt unter Röhren auf dem Wasserbade. Sowie die Temperatur über 80° gestiegen ist, setzen heftige Kohlensäure-Entwicklung, wobei etwas Schwefeltrioxyd mitgerissen wird, und Abscheidung von Amido-sulfonsäure ein. Nachdem die Gas-Entwicklung zurückgegangen ist, wird ein weiterer Anteil hinzugefügt und in der gleichen Weise umgesetzt. Man fährt so fort, bis das gesamte Gemisch zur Reaktion gebracht ist, läßt abkühlen, einige Zeit stehen und saugt den dicken Brei auf einer Glasfilter-Nutsche ab. Man wäscht mit gewöhnlicher konz. Schwefelsäure nach, saugt noch etwa 1/2 Stde. Luft hindurch, preßt auf Ton ab und läßt darauf über Nacht an der Luft stehen. Ausbeute 93 g Amido-sulfonsäure. Die Verbindung ist mit Schwefelsäure — Ammoniumsalz läßt sich nur spurenweise feststellen — verunreinigt. Eine Titration mit Kaliumnitrit<sup>7)</sup> ergab einen Gehalt von 96.4% NH<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H, so daß die tatsächliche Ausbeute sich auf 92.4% d. Th. beläßt, bezogen auf Harnstoff. Die gewonnene Amido-sulfonsäure ist nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser analysenrein.

Noch etwas höher (bis zu 94%) kann die Ausbeute gesteigert werden, wenn die Umsetzung bei gleichbleibender Menge an Schwefelsäure-Monohydrat mit 90 ccm statt mit 75 ccm 70-proz. Oleum durchgeführt wird. Anderseits bedingen geringere Mengen Oleum eine verminderte Ausbeute an Amido-sulfonsäure.

#### Umsetzung von Harnstoff-bisulfat zu Ammonium-imido-disulfonat.

**Harnstoff-bisulfat:** Gibt man 0.6 g Harnstoff (1 Mol.) zu 1 g 100-proz. Schwefelsäure (1 Mol.), so entsteht unter starker Erwärmung eine dicke, klare Lösung, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man zerdrückt den festen Krystallkuchen auf Ton und läßt darauf über Nacht neben Phosphorpentooxyd stehen. Man erhält eine farblose, hygrokopische Krystallmasse von Harnstoff-bisulfat, die außer in Wasser auch z. B. in Aceton und Alkohol löslich ist.

0.1269 g Sbst.: 0.1856 g BaSO<sub>4</sub>.

CH<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. S 20.27. Gef. S 20.09.

**Thermische Zersetzung von Harnstoff-bisulfat:** Wird Harnstoff-bisulfat geschmolzen und unter gelegentlichem Röhren bei einer Temperatur von 130—135° gehalten, so beobachtet man selbst bei 20 Min. dauern- dem Erhitzen nur eine geringfügige Gas-Entwicklung. Bei 140—145° indessen setzt diese sehr schnell ein, ist nach etwa 3 Min. stürmisch und einige Min. darauf unter Erstarrung der Schmelze beendet. Man löst den festen, weißen Rückstand (aus 0.3 g Harnstoff und 0.5 g Schwefelsäure-Monohydrat) in ammoniakhaltigem Wasser, füllt auf 50 ccm auf und bestimmt in je 10 ccm der Lösung in früher beschriebener Weise<sup>8)</sup> durch Fällung als Bariumsulfat die gesamte zur Reaktion gebrachte und die freie, als Sulfat vorliegende Schwefelsäure sowie die Summe der freien und der Schwefelsäure, die dem einen leicht zu hydrolysierenden Sulfonsäure-Rest der Imido-disulfonsäure entspricht. Es wurden gefunden: Gesamt-Schwefelsäure: 0.2462 g BaSO<sub>4</sub>, Sulfat: 0.1106 g BaSO<sub>4</sub>; Sulfat + 1/2 Imido-disulfonat 0.1777 g BaSO<sub>4</sub>. Daraus berechnet sich, daß von der gesamten in Reaktion getretenen Schwefelsäure 44.9% als Sulfat verbleiben und 54.5% in Imido-sulfonat

<sup>7)</sup> F. Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien, S. 120 [1924].

<sup>8)</sup> P. Baumgarten u. A.-H. Krummacher, B. 67, 1260 [1934].

sowie 0.6% in Amido-sulfonat übergehen. Bezieht man auf nach Gleichung 10 reagierenden Harnstoff, so ergibt sich eine Ausbeute an Imido-sulfonat zu 86.3% d. Th.

In gleicher Weise, wie eben ausgeführt, wurden 0.6 g Harnstoff (1 Mol.) und 1.23 g 100-proz. Schwefelsäure (1.25 Mol.) bei 145° umgesetzt. Man löste das Reaktionsprodukt auch hier in schwach ammoniakalischem Wasser und bestimmte in je 10 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Lösung Gesamt-Sulfat zu 0.2986 g BaSO<sub>4</sub>, Sulfat zu 0.1101 g BaSO<sub>4</sub> und Sulfat +  $\frac{1}{2}$  Imido-sulfonat zu 0.2028 g BaSO<sub>4</sub>. Von der gesamten zur Anwendung kommenden Schwefelsäure liegen also 62.1% als Imido-sulfonat, 1% als Amido-sulfonat und 36.9% als Sulfat vor; 79.4% des Harnstoffs sind im Sinne von Gleichung 11 in Imido-sulfonat übergegangen.

#### Herstellung von Imido-sulfonaten.

Man löst 3 g (1 Mol.) Harnstoff in 6.15 g (1.25 Mol.) 100-proz. Schwefelsäure und erhitzt unter Röhren auf 140°. Die gleich einsetzende lebhafte Kohlensäure-Entwicklung steigert sich nach wenigen Min. zur größten Heftigkeit — es empfiehlt sich daher ein geräumiges, weites Reaktionsgefäß (etwa 75 ccm Inhalt) zu verwenden — und ist bald darauf unter Erstarrung der aufschäumenden Reaktionsmasse beendet. Man zerdrückt diese in einer Lösung von 4.2 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser, erwärmt  $\frac{1}{4}$  Stde. auf dem Wasserbade und läßt erkalten. Es fallen 5 g etwas sulfathaltiges Kalium-imido-disulfonat aus. Aus dem Filtrat lassen sich nach Einengen noch 0.55 g reines Salz gewinnen. Nach Umlösen der Hauptmenge aus schwach ammoniakalischem Wasser ergeben sich an reinem Kalium-imido-sulfonat insgesamt 4.55 g, d. s. 71.9% d. Th.

0.1267 g Sbst.: 0.2325 g BaSO<sub>4</sub>.

NH(SO<sub>3</sub>K)<sub>2</sub>. Ber. S 25.31. Gef. S 25.20.

Nimmt man die Umsetzung des Reaktionsproduktes statt mit Kalilauge mit 25-proz. Ammoniak-Wasser vor, so scheidet sich beim Abkühlen auf Eis das Triammoniumsalz der Imido-disulfonsäure, NH<sub>4</sub>N(SO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, aus.

0.0835 g Sbst.: 0.1568 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. S 26.04. Gef. S 25.79.

#### Umsetzung von Amido-sulfonsäure mit Ammonium-amido-sulfonat zu Ammonium-imido-disulfonat.

1 g Amido-sulfonsäure wird in überschüssigem Ammoniak-Wasser gelöst, die Lösung zuerst auf dem Wasserbade eingeengt, dann im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 1 g gepulverter Amido-sulfonsäure vermischt. Man trocknet nochmals im Vakuum-Exsiccator und erhitzt dann im Heizbade auf 145—150°. Das Gemisch schmilzt, erstarrt aber nach 2—3 Min. Nach dem Abkühlen behandelt man auf dem Wasserbade mit einer Lösung von 1.8 g Kalium-carbonat in 2.5 ccm Wasser, bis die Kohlensäure-Entwicklung beendet ist. Ausbeute an Kalium-imido-sulfonat 2.3 g, d. s. 88% d. Th.

0.1869 g Sbst.: 0.3410 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. S 25.31. Gef. S 25.06.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft spreche ich für die Unterstützung vorstehender Arbeit meinen verbindlichsten Dank aus.