

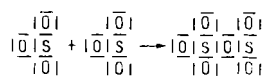
## Chemie des Schwefeltrioxyds

Von Prof. Dr. PAUL BAUMGARTEN, Chem. Institut der Universität Berlin

Die Chemie des Schwefeltrioxyds läßt sich am besten überblicken und verstehen, wenn man den Molekülbau dieses als Anhydrid der Schwefelsäure so wichtigen Schwefeloxys als betrachtet. Schwefeltrioxyd besitzt ein ebenes, symmetrisches Molekül, in dem die drei Sauerstoffatome durch sog. semipolare Bindungen an das Zentralatom, den Schwefel, gebunden sind und das daher durch die Elektronenformel\*)

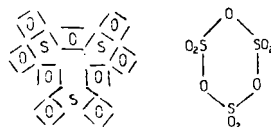


wiedergegeben werden kann. Das Zentralatom ist danach von einem Elektronensextett umgeben. Eine solche Elektronenkonfiguration ist nun i. allg. nicht stabil; bei ihr besteht vielmehr das Bestreben, in eine Edelgaskonfiguration, das stabile Elektronenoktett, überzugehen. Dies kann dadurch geschehen, daß sich das betreffende Molekül, in unserem Falle Schwefeltrioxyd, mit seiner Valenzlücke an ein reaktionsbereites einsames Elektronenpaar eines Atoms einer anderen Verbindung anlagert. Im einfachsten Fall könnte das einsame Elektronenpaar auch einem zweiten Molekül Schwefeltrioxyd angehören, d. h. Schwefeltrioxyd könnte sich mit Schwefeltrioxyd in folgender Weise:

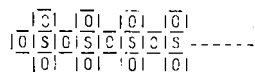


zu einem Doppelmolekül vereinigen.

Solche Möglichkeiten, allerdings über das Doppelmolekül hinausgehend, sind nun in den verschiedenen Modifikationen des Schwefeltrioxyds verwirklicht. Nach den eingehenden Untersuchungen von Smits u. Mitarb.<sup>2)</sup>, besonders aus neuerer Zeit, liegen in den drei Schwefeltrioxydmodifikationen: der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Form, verschiedene innere Gleichgewichte von Einzelmolekülen  $\text{SO}_3$  und den drei polymeren Molekülarten  $(\text{SO}_3)_3$ ,  $(\text{SO}_3)_n$  und  $(\text{SO}_3)_p$  —  $p > n > 3$  — vor. Die Molekülart  $(\text{SO}_3)_3$ , die neben dem monomeren  $\text{SO}_3$  und seinen anderen Polymeren hauptsächlich in der eisartigen  $\gamma$ -Form vorkommt und auch Hauptprodukt der flüssigen Phase, hier neben den Einzelmolekülen  $\text{SO}_3$ , ist, baut sich nach dem oben gekennzeichneten Prinzip auf, nur treten die drei  $\text{SO}_3$ -Moleküle nicht zu einer Kette, sondern zu einem nicht ebenen Ring aus drei S- und drei O-Atomen zusammen, wie es das folgende Bild veranschaulicht:



Dagegen besteht die Molekülart  $(\text{SO}_3)_n$ , die hauptsächlich aus inneren Gleichgewicht in der niedrigschmelzenden asbestartigen  $\beta$ -Form beteiligt ist, vorwiegend aus langen, kettenförmigen Molekülen, entsprechend dem folgenden Formelbild:



Das darf wohl aus der asbestartigen Ausbildung der Kristalle der  $\beta$ -Form geschlossen werden.

Ähnlich ist es bei der polymeren Molekülart  $(\text{SO}_3)_p$ , die sich neben den anderen Molekülarten in der hochschmelzenden asbestartigen  $\alpha$ -Form vorfindet; nur sind hier die Ketten noch miteinander zu einer Schichtenstruktur verknüpft.

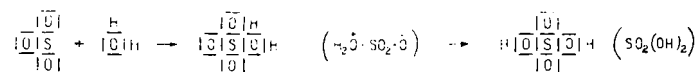
<sup>1)</sup> In den hier gebrauchten Elektronenformeln ist nach einem von mir vor einiger Zeit gemachten Vorschlag<sup>1)</sup> das übliche Symbol für das Elektronenpaar, das Punktpaar, durch einen die gleiche Lage einnehmenden Strich ersetzt worden. Dieses neue Symbol macht die Elektronenformeln übersichtlicher und leichter schreibbar und wird aus diesem Grunde im chemischen Schrifttum auch vielfach verwendet.

<sup>2)</sup> P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2500 [1937]; **71**, 2606 [1938]; **72**, 555 [1939].

<sup>3)</sup> Zusammenfassende Darstellung der Arbeiten: A. Smits, Die Theorie der Komplexität und der Allotropie, Verlag Chemie, Berlin 1938, Kapitel IX u. X.

Es sei noch bemerkt, daß der Dampf von Schwefeltrioxyd nach Dampfdichtebestimmungen und anderen Untersuchungen praktisch nur aus Einzelmolekülen besteht.

Auf Grund seines Molekülbaues gehört Schwefeltrioxyd, wie dies ja auch die Polymerisationsfähigkeit zeigt, zu den reaktionsfähigsten chemischen Verbindungen. Die wichtigste Reaktion ist die mit Wasser, die zur Bildung von Schwefelsäure führt. Der Reaktionsverlauf läßt sich in folgender Weise formulieren:



Bei der Bildung von Schwefelsäure hat also eine Wanderung eines Protons von dem Sauerstoff des Wassers an ein Sauerstoffatom des Schwefeltrioxyds stattgefunden. Es fragt sich nun, ob nicht auch die Zwischenform mit beiden Protonen an einem Sauerstoffatom existenzfähig ist. Eine solche Form, die man

auch als Zwitterion,  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{O}$ , schreiben kann, liegt nun möglicherweise in der absol. Schwefelsäure, dem Monohydrat,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , vor; denn läßt man Monohydrat auf wasserfreies Pyridin einwirken, so entsteht nicht, wie eigentlich zu erwarten wäre, ausschließlich Pyridiniumsulfat, sondern außer diesem, allerdings in nur geringer Menge, noch die Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{O}^-$ , die sonst aus Pyridin und Schwefeltrioxyd oder Stoffen, die dieses abgespalten, entsteht und leicht durch ihre Reaktion mit Alkalilauge nachzuweisen ist<sup>4)</sup>.

Der Pyridinring in dieser N-Pyridinium-sulfonsäure wird hierbei hydrolytisch aufgespalten, und unter Herausnahme des Ringstickstoffs als Amidosulfonsäure bildet sich das gelbbraune Glutaconaldehyd-enolat,  $\text{NaO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CHO}$ , das, auch in kleinen Mengen, durch seine Reaktion mit salzsaurem Anilin zu dem intensiv rot gefärbten salzsauren Glutaconaldehyddianil<sup>5)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$ , HCl, unschwer erkannt werden kann.

Der Nachweis der Bildung von N-Pyridinium-sulfonsäure bei der Reaktion von Monohydrat mit Pyridin läßt den Schluß nicht ungerechtfertigt erscheinen, daß im Monohydrat im Gleichgewicht mit der Dihydroxylform eine Zwitterionenform enthalten ist, welche auf Grund ihrer Konstitution zur leichten Abspaltbarkeit von Schwefeltrioxyd besonders befähigt sein dürfte und somit manche Reaktionsmöglichkeiten des Monohydrats erklären könnte.

Bekanntlich wird bei der Herstellung der Kontaktschwefelsäure Schwefeltrioxyd i. allg. nicht mit Wasser umgesetzt, sondern von konz. Schwefelsäure absorbiert, u. zw. wegen der bei Berührung mit Wasser entstehenden, schwer absorbierbaren Nebel. Es konnte nun die chemische Natur dieser Nebel, ob sie aus Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäure bestehen, aufgeklärt werden<sup>6)</sup>. Die Untersuchungsmethode, die gestattet, Schwefeltrioxyd auch neben Schwefelsäure eindeutig und sicher zu erkennen, gründet sich auf den Nachweis von N-Pyridinium-sulfonsäure bei der Umsetzung  $\text{SO}_3$  enthaltender Stoffe oder Gemische mit Pyridin; als Reagens eignet sich am besten eine mit Alkalihydroxyd versetzte wäßrige Lösung von Pyridin, in der etwa gebildete N-Pyridinium-sulfonsäure sofort alkalisch aufgespalten wird und durch das hierbei entstehende Glutaconaldehyd-enolat ohne weiteres erkannt werden kann. Übrigens kann Wasser beim Arbeiten mit Schwefeltrioxyd oft ohne Bedenken als Lösungsmittel verwendet werden. Das hängt offenbar damit zusammen, daß Wasser im flüssigen Zustand, besonders in der Nähe des Gefrierpunktes, stark assoziiert ist, was eine Abschirmung und Behinderung der Reaktionsfähigkeit der einsamen Elektronenpaare der Wassermoleküle mit sich

<sup>4)</sup> P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1505 [1931].

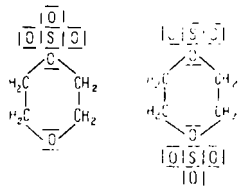
<sup>5)</sup> P. Baumgarten, ebenda **59**, 1193 [1926].

<sup>6)</sup> P. Baumgarten, ebenda **57**, 1626 [1924].

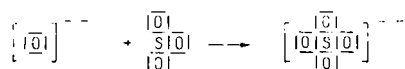
<sup>7)</sup> P. Baumgarten u. A.-H. Krummacker, ebenda **67**, 1257 [1934].

bringt. Die Untersuchung der bei Berührung von  $\text{SO}_3$  mit Wasser entstehenden Nebel mit Hilfe der geschilderten Methode ergab nun, daß i. allg. schon eine Berührungszeit von weniger als 1 s ausreicht, um das bei der Bildung der Nebel ursprünglich vorhandene Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure überzuführen. In den meisten Fällen werden daher die aus Schwefeltrioxyd in Berührung mit Wasser entstehenden Nebel nur aus Schwefelsäure bestehen und müssen daher auch, entgegen einem oft geübten Brauch, als Schwefelsäurenebel und nicht als Schwefeltrioxydnebel bezeichnet werden.

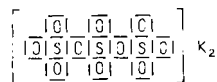
In entsprechender Weise wie an Wasser addiert sich Schwefeltrioxyd an die organischen Derivate des Wassers, die Alkohole und Äther. Auch hier tritt zunächst Anlagerung an das einsame Elektronenpaar des Sauerstoffs ein; die einfachen Additionsprodukte erleiden dann aber eine Umlagerung, wobei Derivate der Schwefelsäure entstehen. Beim Dioxan konnten vor kurzer Zeit auch die ersten Additionsprodukte<sup>7)</sup> gefaßt werden:



Auch die anorganischen Abkömmlinge des Wassers, die Metalloxyde, reagieren in gleicher Weise mit Schwefeltrioxyd. Durch Anlagerung von Schwefeltrioxyd an das Sauerstoffion entsteht Sulfation:



Und auch im Sulfation sind noch die einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs reaktionsfähig und lagern Schwefeltrioxyd zu Pyrosulfat an. Beim Kaliumsulfat zeigte sich nun das überraschende Ergebnis<sup>8)</sup>, daß primär nicht Pyrosulfat gebildet wird, sondern daß die Reaktion weiter geht und gleich noch weiteres Schwefeltrioxyd angelagert wird. Man erhält hier ein Anlagerungsprodukt von 2 Mol  $\text{SO}_3$  an 1 Mol  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , das Dipyrosulfat oder besser Kaliumsulfat-dischwefeltrioxyd. Dieses Produkt entsteht stets auch dann, wenn das Kaliumsulfat mit dem Schwefeltrioxyd nicht völlig durchgereagert hat. Man erhält in diesem Falle, wie die Röntgenanalyse zeigte, ein Gemisch von unumgesetztem Kaliumsulfat und Kaliumsulfat-dischwefeltrioxyd. Die Konstitutionsformel für das Dipyrosulfat ergibt sich sinngemäß als Anlagerungsprodukt von 2 Molekülen Schwefeltrioxyd, die mit ihren Valenzlücken an je ein einsames Elektronenpaar zweier Sulfatsauerstoffatome getreten sind:

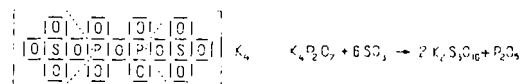


Erst bei 150° gibt das Dipyrosulfat 1 Mol Schwefeltrioxyd ab und geht in normales Pyrosulfat über.

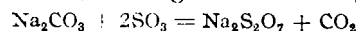
Daß außer Sulfaten auch Salze anderer Sauerstoffsäuren  $\text{SO}_3$  anzulagern vermögen, dafür sprechen Versuche<sup>9)</sup>, bei denen dampfförmiges Schwefeltrioxyd in wäßrige Lösungen von Sulfaten, Phosphaten, Carbonaten und Perchloraten und der diesen Salzen entsprechenden Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und Perchlorsäure, eingeleitet wurde. Stets erhält man Lösungen, die mit Pyridin unter Bildung von N-Pyridinium-sulfonsäure reagieren, also reaktionsfähiges Schwefeltrioxyd in Form von Pyrosulfat oder Pyroschwefelsäure bzw. der  $\text{SO}_3$ -Additionsprodukte der anderen Salze oder Säuren enthalten, während reines Wasser beim Einleiten von Schwefeltrioxyd unter gleichen Bedingungen keine entsprechende Reaktion gibt. Selbstverständlich reagieren z. B. Pyrosulfat und Pyroschwefelsäure für sich in wäßriger Lösung mit Pyridin in gleicher Weise.

Auch die festen Salze, wie Phosphate, Carbonate, Thio-sulfate, Persulfate u. a., im wasserfreien Zustand nehmen in erheblichem Maße Schwefeltrioxyd auf<sup>10)</sup>. Kaliumpyrophosphat z. B. absorbiert 6 Mol  $\text{SO}_3$ , und dies mit einer Leichtigkeit, die Kaliumpyrophosphat als vorzügliches (festes) Absorptionsmittel für Schwefeltrioxyd statt konz. Schwefelsäure

empfehlt. Bei der Auswertung der röntgenographischen Untersuchung des erhaltenen Produktes ergab sich aber, daß sich  $\text{SO}_3$  wohl zunächst addiert, daß sich dann aber Sulfat als unter den gegebenen Bedingungen stabileres Gebilde unter Freierwerden von Phosphorperoxyd abgespalten. Das Sulfat nimmt schließlich noch 2 Mol  $\text{SO}_3$  auf, so daß als Endprodukt ein Gemisch von Dipyrosulfat und Phosphorperoxyd vorliegt:



Entsprechendes gilt für Meta- und Orthophosphat. Auch bei Carbonat, Dithionat, Thiosulfat und Persulfat wurden ähnliche Verhältnisse gefunden, wie folgende Reaktionsgleichung zeigt:

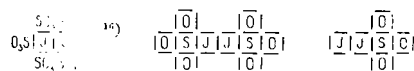


Schwefeltrioxyd verdrängt also unter den obliegenden Verhältnissen die anderen Säureanhydride aus den Salzen.

Übrigens addieren auch Säureanhydride Schwefeltrioxyd, so Phosphorpentoxyd, wie schon seit langem bekannt ist, 3 Mol zu einer bis 30° beständigen Verbindung<sup>11)</sup>. Jodpentoxyd vermag ebenfalls 3 Mol  $\text{SO}_3$  aufzunehmen<sup>12)</sup>. Auch in diesen Verbindungen werden die  $\text{SO}_3$ -Moleküle mit ihren Valenzlücken an die einsamen Elektronenpaare von Sauerstoffatomen gebunden sein. Zu dieser Gruppe von Verbindungen sind wohl auch die Additionsprodukte von Schwefeltrioxyd an Stickoxyd, wie  $\text{SO}_3 \cdot \text{NO}$  und  $(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$ <sup>13)</sup>, zu rechnen, Verbindungen, die neuerdings wegen ihrer vermuteten Rolle im Kammerprozeß der Schwefelsäurebildung von verschiedenen Seiten näher untersucht worden sind. Gleichfalls erwähnt sei hier noch die Anlagerungsverbindung von Schwefeltrioxyd an Stickstoffpentoxyd,  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3$ <sup>14)</sup>.

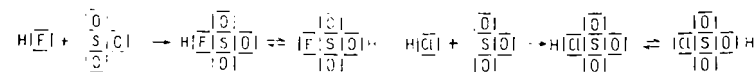
Aber nicht nur einsame Elektronenpaare von Sauerstoff vermögen Schwefeltrioxyd zu binden, auch solche von Halogen und Stickstoff in entsprechenden Verbindungen sind wirksam.

So vermag, wie schon seit langem bekannt, sogar das elementare Jod  $\text{SO}_3$  anzulagern<sup>15)</sup> zu Verbindungen:  $\text{J}_2 \cdot 6\text{SO}_3$ ,  $\text{J}_2 \cdot 2\text{SO}_3$  und  $\text{J}_2 \cdot \text{SO}_3$ , deren Konstitution eigentlich nur durch die Elektronenformeln:



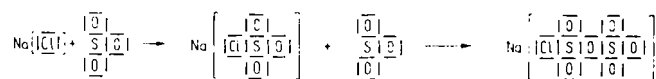
richtig wiedergegeben werden kann.

Auch an Fluorwasserstoff und Chlorwasserstoff lagert sich Schwefeltrioxyd an:



Die zunächst entstehenden Anlagerungsprodukte lagern sich unter Wanderung von Proton in Fluor- bzw. Chlor-sulfonsäure um. Doch reagieren diese Halogensulfonsäuren vielfach wie die primären Anlagerungsprodukte, wie die leichte Übertragbarkeit ihres Schwefeltrioxyds auf andere Verbindungen zeigt. Die genannten Halogenwasserstoffe nehmen übrigens nur 1 Mol  $\text{SO}_3$  auf.

Dagegen vermögen Metallfluoride und -chloride auch mehr Schwefeltrioxyd zu addiciren. So wurde beim Natrium- und Ammoniumchlorid schon von älteren Bearbeitern<sup>17)</sup> gefunden, daß gleich 2 Mol  $\text{SO}_3$  aufgenommen werden. Die Alkalichlorid-dischwefeltrioxyd-Verbindungen wurden früher als Salze einer hypothetischen Pyrochlorsulfonsäure,  $\text{Cl} \cdot \text{O}_2\text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ , angesprochen. Einfacher und richtiger ist es indessen, sie nach den hier vorgetragenen Prinzipien als Anlagerungsprodukte von Schwefeltrioxyd an Chlorion aufzufassen:



Dabei wird, wie aus anderen hier nicht näher zu erörternden Tatsachen geschlossen werden kann, das zweite Molekül Schwefeltrioxyd an ein einsames Elektronenpaar eines Sauerstoffatoms der zunächst entstandenen Verbindung angelagert und nicht an ein weiteres Elektronenpaar des Chlors.

<sup>7)</sup> C. M. Suter, P. B. Evans u. J. M. Kiefer, J. Amer. chem. Soc. **60**, 538 [1938].

<sup>8)</sup> P. Baumgarten u. E. Thilo, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2596 [1938].

<sup>9)</sup> *P. Baumgarten*, ebenda **67**, 1100, 1103 [1934].

<sup>10)</sup> P. Baumgarten u. C. Brandenburg, ebenda 72, 555 [1939].

<sup>11)</sup> R. Weber, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 86 [1887].    <sup>12)</sup> R. Weber, ebenda **20**, 87 [1887].

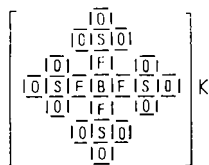
<sup>13</sup>) *Gmelinus* Handbuch d. anorgan. Chemie, 8. Auflage, Stickstoff-Band, 1936, S. 726, 806 u. 807. <sup>14</sup>) *A. Pictet* u. *G. Karl*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **145**, 238 [1907].

<sup>15)</sup> R. Weber, J. prakt. Chem. [2] **25**, 224 [1882].

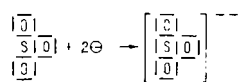
<sup>10)</sup> Es erscheint hier fraglich, ob alle  $\text{SO}_2$  an die 6 einsamen Elektronenpaare des Jodmoleküls gebunden sind. Wahrscheinlicher ist wohl, daß ein Teil der  $\text{SO}_2$ -Moleküle sich an schon an Jod angelagertes  $\text{SO}_2$  addiert.

<sup>17)</sup> W. Traube, Ber. deutsch. chem. Ges. **46**, 2513 [1913].

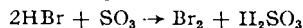
Auch beim Kaliumfluorid wird übrigens nach unveröffentlichten Versuchen nicht 1 Mol Schwefeltrioxyd zum Fluorsulfonat aufgenommen, sondern es werden bei Temperaturen unter 100° ebenfalls gleich 2 Mol angelagert. In diesem Zusammenhang soll noch das kürzlich gefundene Kaliumborfluorid-tetraschwefeltrioxyd<sup>18)</sup> erwähnt werden, in dem jedes Fluoratom 1 Molekül Schwefeltrioxyd bindet:



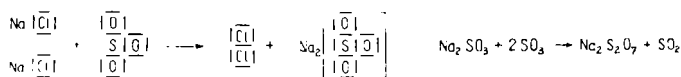
Bromwasserstoff und Jodwasserstoff wie auch ihren Salzen gegenüber zeigt Schwefeltrioxyd eine andere Seite seines Reaktionsvermögens. Wie wir gesehen haben, versucht Schwefeltrioxyd bei seinen Reaktionen das Elektronensextett seines Zentralatoms zum stabilen Oktett zu ergänzen. Das geschieht nun aber nicht allein wie in den bisher gebrachten Beispielen durch Anlagerung an ein einsames Elektronenpaar einer geeigneten Verbindung; diesem Streben zum Oktett kann auch dadurch genügt werden, daß Schwefeltrioxyd einem anderen Stoff, Element oder Verbindung, zwei Elektronen entzieht und in Sulfition übergeht:



Schwefeltrioxyd ist daher ein Oxydationsmittel. Als solches wirkt es z. B. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff und auch ihren Salzen gegenüber:



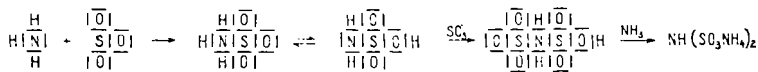
In gleicher Weise kann unter bestimmten Bedingungen Schwefeltrioxyd übrigens auch mit Natriumchlorid reagieren, wenn nämlich das Anlagerungsprodukt  $\text{NaCl} \cdot 2\text{SO}_3$  über 200° erhitzt wird. Hierbei kommt es, wie vor kurzem wieder von neuem untersucht wurde<sup>19)</sup>, zur Bildung von Natriumpyrosulfat, Schwefeldioxyd und Chlor. Nach unseren beim Studium der Schwefeltrioxydreaktionen gewonnenen Einsichten wird diese Umsetzung in folgender Weise aufzulösen sein. Zuerst findet Oxydation von zwei Chlorionen zu Chlor durch Schwefeltrioxyd statt, wobei dieses in Sulfition übergeht, und das entstandene Sulfit reagiert dann mit weiterem Schwefeltrioxyd unter Freisetzung von Schwefeldioxyd und Bildung von Pyrosulfat weiter:



Auch die unter bestimmten Bedingungen vor sich gehende Umwandlung von Chlorsulfonsäure in Sulfurylchlorid und Schwefelsäure kann unter ähnlichen Gesichtspunkten betrachtet werden.

Als letzte Reihe wichtiger Anlagerungsverbindungen des Schwefeltrioxyds sei noch die an Ammoniak und Amine besprochen.

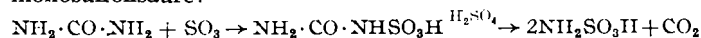
Bei der Reaktion mit Ammoniak sollte sich Schwefeltrioxyd an das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs anlagern, so daß Amidosulfonsäure (als Ammoniumsalz) entstehen müßte. Diese Verbindung wird aber nur in geringer Menge gefunden; Hauptprodukt ist die Imidosulfonsäure in Gestalt ihres Ammoniumsalzes. Also auch mit Ammoniak treten, ähnlich wie mit Natriumchlorid und Kaliumsulfat, gleich 2 Mol  $\text{SO}_3$  in Reaktion:



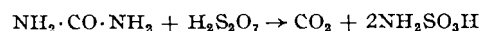
Diese altbekannte und in neuerer Zeit zu gewisser technischer Bedeutung gelangte Umsetzung<sup>20)</sup> findet auch in wäßriger Lösung<sup>21)</sup> statt, u. zw. mit ganz ähnlichen Ergebnissen wie bei der Reaktion in Abwesenheit von Wasser. Amidosulfonsäure konnte hierbei ebenfalls nur in geringer Ausbeute erhalten werden.

Ein einfacher Weg zur Herstellung von Amidosulfonsäure<sup>21)</sup> ergibt sich übrigens in der Einwirkung von Schwefel-

trioxyd auf Harnstoff und Sulfatolyse (d. i. Spaltung mittels Schwefelsäure) der intermediär entstehenden Carbamido-monosulfonsäure:

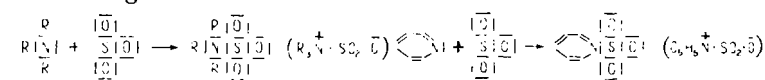


Zweckmäßig setzt man Harnstoff mit rauchender Schwefelsäure von der Zusammensetzung der Pyroschwefelsäure um:



und erhält in fast quantitativer Ausbeute auf diesem auch technisch leicht zu begehenden Weg Amidosulfonsäure, eine feste Säure von vielseitigen Eigenschaften, der in Zukunft noch manche Verwendungszwecke zu gewinnen sein werden.

Von den Additionsprodukten des Schwefeltrioxyds an Amine haben vor allem die an tertiäre Amine Bedeutung erlangt. Es sind Additionsverbindungen mit aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen tertiären Aminen bekannt. Unter den letztgenannten ist das Additionsprodukt an Pyridin, die schon erwähnte, als N-Pyridinium-sulfonsäure<sup>4)</sup> bezeichnete Verbindung, von besonderer Wichtigkeit. Bildungsweise und Konstitution dieser Additionsprodukte sind nach den gemachten Ausführungen leicht zu verstehen.

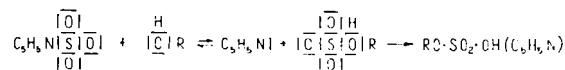


Die Bedeutung dieser Verbindungen liegt auf dem Gebiet der Sulfonierungen, insbes. der organischen Substanzen. In Sulfonierungen sollte das eigentliche Anwendungsgebiet des Schwefeltrioxyds bestehen. Doch lassen sich viele Sulfonierungen mit freiem Schwefeltrioxyd leider nicht durchführen; seine Verwendung für diese Zwecke ist wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit, vor allem wegen seiner stark oxydierenden Eigenschaften, die zu anderen unerwünschten Reaktionen (Verkohlungen bei organischen Substanzen) führen, begrenzt.

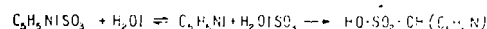
Man sulfoniert deswegen mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration, besonders mit rauchender und konzentrierter Säure. Die konz. Schwefelsäure wirkt möglicherweise, sofern die Sulfonierung nicht als Sulfatolyse oder Sulfatisierung (analog Hydrolyse und Hydratisierung) zu deuten ist, in der

Form  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{O}$ . Doch treten auch bei diesem Sulfonierungsmittel mitunter störende Umstände ein, oder es versagt in anderen Fällen wegen seiner sauren Natur völlig.

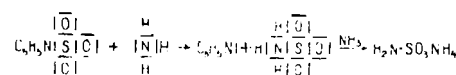
Man hat deswegen nach Verbindungen gesucht, die Schwefeltrioxyd gewissermaßen in latenter Form enthalten und es ohne schädigende Nebenwirkungen auf sulfonierbare Verbindungen unter Bildung von Sulfonsäuren übertragen können. Solche Eigenschaften weisen die besprochenen Anlagerungsverbindungen des Schwefeltrioxyds auf. Treffen diese Additionsprodukte auf Stoffe, die ein reaktionsberechtigtes einsames Elektronenpaar an einem Atom ihres Moleküls enthalten, so kann sich das Schwefeltrioxyd von dem einsamen Elektronenpaar, an das es gebunden ist, lösen, wenn auch vielleicht nur zu einem geringen Betrage, und an das einsame Elektronenpaar des anderen Stoffes anlagern, z. B. bei der folgenden Umsetzung:



Diese Reaktion wird durch die sich anschließende Protonenwanderung begünstigt, weil dabei eine O-Sulfonsäure entsteht. Entsprechend erklärt sich die Reaktion der Schwefeltrioxyd-Additionsprodukte mit Wasser, d. h. ihre Hydrolyse:



oder mit Ammoniak:



Je reaktionsfähiger das einsame Elektronenpaar der zu sulfonierenden Verbindung ist, um so eher wird es das Schwefeltrioxyd dem Additionsprodukt entreißen. Das erklärt auch die Möglichkeit, z. B. Ammoniak mit Pyrosulfat<sup>22)</sup> oder N-Pyridinium-sulfonsäure<sup>23)</sup> in wäßriger Lösung in anido-sulfonsaures Ammonium überzuführen, eine Reaktion, die bei Verwendung von N-Pyridinium-sulfonsäure sogar quantitativ verläuft. Das einsame Elektronenpaar am Stickstoff des Ammoniaks ist eben reaktionsfähiger als das des Sauerstoffs

<sup>18)</sup> P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1397 [1940].

<sup>19)</sup> D. J. Salley, J. Amer. chem. Soc. **61**, 894 [1939].

<sup>20)</sup> I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 662738; (W. Schäfer u. R. Griesbach) D. R. P. 664123; (W. Sütterlin) D. R. P. 668142.

<sup>21)</sup> P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1920 [1936].

<sup>22)</sup> P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1502 [1931].

<sup>23)</sup> P. Baumgarten, ebenda **59**, 1976 [1926]; **65**, 1639 [1932].

im flüssigen Wasser und reißt so bevorzugt das Schwefeltrioxyd des Pyrosulfats oder der N-Pyridinium-sulfonsäure an sich, so daß Hydrolyse von Pyrosulfat oder N-Pyridinium-sulfonsäure nur in geringerem Ausmaße oder gar nicht eintritt.

Wir sehen also, daß alle Schwefeltrioxyd-Additionsprodukte der bezeichneten Art, z. B. Pyrosulfate, Chlor- und Fluor-sulfonsäure, die Anlagerungsverbindungen an Dioxan, Chloride, Fluoride, Borfluoride, tertiäre Amine (auch Amido-sulfonsäure gehört auf Grund ihrer Konstitution als Betain,  $\text{H}_3\text{N}^+\text{SO}_3^-\text{O}^{24}$ , hierher) und viele andere, als  $\text{SO}_3$ -Donatoren, also als sulfonierende Agentien zu gelten haben. Je nach der Art des zu sulfonierenden Stoffes, ob leicht oder schwer zu sulfonieren, können wir die Auswahl des zu verwendenden  $\text{SO}_3$ -Additionsproduktes nach der Bindefestigkeit des Schwefeltrioxyds in ihm treffen. Mit diesen Stoffen, besonders den Anlagerungsprodukten an tertiäre Amine, wie z. B. der N-Pyridinium-sulfonsäure, sind auch Sulfonierungen möglich, die nach üblichen Methoden undurchführbar sind<sup>25</sup>. Es sei hier nur auf die Möglichkeit von Sulfonierungen in stark alkalischem (auch wäßrigem) Medium hingewiesen. Wegen ihrer Vielseitigkeit dürften sich diese Sulfonierungsmethoden

<sup>24</sup> P. Baumgarten, ebenda **62**, 823 [1929].

<sup>25</sup> P. Baumgarten, ebenda **59**, 1976 [1926]; **63**, 1330 [1930]; **64**, 301, 1582 [1931]; **65**, 1645 [1932]; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **209**, 145 [1932].

auch noch weitere Anwendungsgebiete in Wissenschaft und Technik erobern.

Aber auch das freie Schwefeltrioxyd müßte man mehr als bisher zu Sulfonierungen heranziehen, natürlich ohne daß die vorhin genannten, unerwünschten Nebenwirkungen, die oft Hauptreaktion sind, auftreten dürften. Um das zu erreichen, muß man die geeigneten Bedingungen ermitteln, unter denen Schwefeltrioxyd sich nur zu den gewünschten Sulfonsäuren anlagert. Ein treffliches Beispiel hierfür ist die Reaktion von Schwefeltrioxyd mit Cellulose. Arbeitet man dabei nicht unter besonderen Bedingungen, so tritt Verkohlung der Cellulose ein. Traube, Blaser u. Mitarb.<sup>26</sup>) konnten indessen zeigen, daß sich wohl getrocknete Cellulose in einer mit Dämpfen von Schwefeltrioxyd schwach beladenen Atmosphäre mit diesem glatt ohne Verkohlung zu Cellulosetrisulfat verbindet. Bei richtiger Arbeitsweise müßte es daher auch in manchen anderen Fällen möglich sein, mit freiem Schwefeltrioxyd zu sulfonieren. Statt mit verdünntem Schwefeltrioxyddampf (das Einwirkenlassen in geringer Konzentration scheint für ein Gelingen wesentlich zu sein) könnte wohl auch mit verdünnten Lösungen von Schwefeltrioxyd in geeigneten Lösungsmitteln in flüssiger Phase gearbeitet werden, wovon anscheinend in der Technik auch schon hin und wieder Gebrauch gemacht wird. *Eingeg. 27. Mai 1941. [A. 36.]*

<sup>26</sup> W. Traube, B. Blaser u. C. Grunert, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 754 [1928].

## Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

### 10. Synthesen mit Diazomethan\*) (Nachtrag)

Von Dr. BERND EISTERT, Ludwigshafen a. Rh.

Die Anregung zu den folgenden Ergänzungen ergab sich aus einer Reihe von Zuschriften von Fachgenossen, die in dankenswerter Weise eigene Erfahrungen und Wünsche mitteilten; zugleich wird die Gelegenheit benützt, die damaligen Ausführungen durch einige inzwischen erschienene neue Arbeiten zu erweitern.

**A. Konstitution.** Eine Konstitutionsformel für die aliphatischen Diazoverbindungen, die der „Carbenium-azeni“-Grenzformel III entspricht, hat bereits W. Dilthey<sup>1)</sup> diskutiert. Nach der Mesomerielehre kommt der Formel III nur die Bedeutung einer Grenzanordnung des Elektronensystems zu.

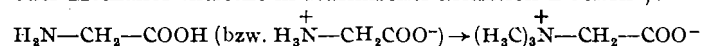
**B. Darstellung.** Auch beim Nitrosomethylurethan wurden gelegentlich spontane Zersetzungen beobachtet<sup>2)</sup>. Neuerdings findet die Darstellung der Diazoalkane aus Nitrosoalkylamino-isobutyl-methylketonen<sup>3)</sup> zunehmende Verwendung. Spontane Zersetzungen dieser Nitrosoverbindungen wurden bisher nicht bekannt, doch sollte dieser Umstand nicht zur Leichtfertigkeit verführen. Da nach dieser Methode vor allem die höheren Diazoalkane bequem zugänglich sind, ist am Schluß eine bewährte Arbeitsvorschrift hierfür angegeben.

**C. Eigenschaften.** Spuren von Diazomethan in der Laboratoriumsluft erkennt der Zigarrenraucher an einer charakteristischen Geschmacksänderung<sup>4)</sup>.

Explosionen von gasförmigem Diazomethan werden nach Privatmitteilung von Prof. Meerwein öfters durch raue Glasoberflächen verursacht. Man soll daher beim Arbeiten mit Diazomethan auf Schliff-Apparaturen verzichten und möglichst auch keine in Glasführungen laufenden Glasrührer verwenden, bei denen durch Schleifwirkung Glasstaub und raue Oberflächen entstehen können.

**D. Reaktionen mit acidem Wasserstoff.** Trichloräthylalkohol wird in Heptan-Lösung durch  $\text{CH}_2\text{N}_2$  glatt in den Methyläther verwandelt, während er in ätherischer Lösung überhaupt nicht reagiert<sup>5)</sup>. Dies ist ein charakteristisches Beispiel für die Neutralisierung schwach saurer Verbindungen durch Äther. Um etwaige unerwünschte Neben-

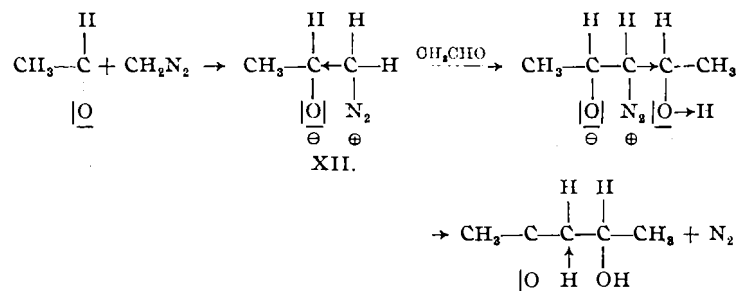
reaktionen von OH-Gruppen zu unterdrücken, wendet man daher das Diazomethan zweckmäßig stets in ätherischer Lösung an. — Andererseits werden Methylierungs- (und manche Anlagerungs-) Reaktionen des Diazomethans durch Wasser<sup>6)</sup> oder Alkohole katalytisch beschleunigt, worauf zuerst H. Biltz hingewiesen hat: Glykokoll reagiert in absol. Äther überhaupt nicht mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ; nach Zusatz von etwas Wasser oder Methanol entsteht in stürmischer Reaktion Betain<sup>6)</sup>:



Die in wäßr. Lösung stark sauer reagierenden Trisulfonylmethane  $(\text{RSO}_2)_3\text{CH}$  werden durch Diazomethan, in Übereinstimmung mit der Theorie<sup>7)</sup>, am Kohlenstoff methyliert<sup>8)</sup>.

**E. Reaktionen mit Carbonylverbindungen.** a) Aldehyde. Bei der Einwirkung von  $\text{CH}_2\text{N}_2$  auf Formaldehyd entsteht ein Gemisch verschiedener Verbindungen; aus der Jodoform-Probe ließe sich auf die Bildung von etwa 28% Aceton schließen, falls nicht noch andere Körper zugegen sind, die die gleiche Reaktion geben<sup>9)</sup>. Acetaldehyd liefert mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  hauptsächlich Aceton und dessen weitere Umsetzungsprodukte; Monomethyläthylenoxyd  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$

entstand weder mit noch ohne Katalysatoren. Dagegen fand man unter den Nebenprodukten Hydracetyl-aceton  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ , das Einwirkungsprodukt von 2 Mol Acetaldehyd auf 1 Mol Diazomethan<sup>10)</sup>:



Ein entsprechendes Nebenprodukt hat bereits Schlotterbeck<sup>11)</sup> bei der Umsetzung von Chloral mit Diazomethan neben dem heute als 1,1,1-Trichlor-äthylenoxyd erkannten Hauptprodukt erhalten.

\*) Nachtrag zu Eistert, diese Ztschr. **54**, 99, 124, 308 [1941].

Mit dem Beitrag Nr. XVII, Plattner, Zürich: „Dehydrierungen mit Schwefel, Selen und Platin-Metallen“, der demnächst erscheinen wird, schließt die Reihe dieser Arbeiten. Sie wird alsbald in einem Sammelband beim Verlag Chemie, Berlin W 35, Woyrschstr. 37, herauskommen. Preis etwa RM. 6,—. Vorbestellungen möglichst schon jetzt erbeten.

<sup>1)</sup> W. Dilthey u. Mitarb., J. prakt. Chem., N. F., **135**, 42 [1932].

<sup>2)</sup> C. Weygand: Organ.-chemische Experimentierkunst, Leipzig 1938, S. 9.

<sup>3)</sup> D. W. Adamson u. J. Kenner, J. chem. Soc. [London] **1935**, 286; **1937**, 1551.

<sup>4)</sup> Privatmitteilung von Prof. Eugen Müller, Frankfurt a. M.

<sup>5)</sup> H. Meerwein u. Th. Bersin, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1006 [1929].

<sup>6)</sup> H. Biltz, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1009 [1922].

<sup>7)</sup> Vgl. hierzu F. Arndt u. B. Eistert, ebenda **74**, 423, 427, 432 [1941].

<sup>8)</sup> H. Böhme u. R. Marx, ebenda **74**, 1667 [1941].

<sup>9)</sup> G. Caronna, Gazz. chim. ital. **68**, 772 [1936]; Chem. Ztbl. **1937** I, 3130.

<sup>10)</sup> H. Meerwein u. P. Pöhls; vgl. Diss. Pöhls, Marburg 1931.

<sup>11)</sup> F. Schlotterbeck, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2559 [1909].