

Tabelle XI.

Verhalten einiger Amino-säuren gegen Dipeptidase ¹⁾.

Amino-säure	Mol. Amino-säure pro Titrat.	Di. (c.)	Mol. Substrat pro Titrat.	Mol. Puffer	Zeit Min.	Aciditäts-Zuwachs ccm $n/8$ -Lauge
Glykokoll	0.001	0.0013	0.0005	0.001	120	0.50
α -Alanin	0.001	0.0013	0.0005	0.001	120	0.50
d -Glutaminsäure	0.001	0.0013	0.0005	0.001	120	0.38
—	—	0.0013	0.0005	0.001	120	0.77

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft danken wir ergebenst für die zur Verfügung gestellten Mittel.

44. Paul Baumgarten und Ilse Marggraff: Zur Kenntnis der Carbamido-sulfonsäuren.

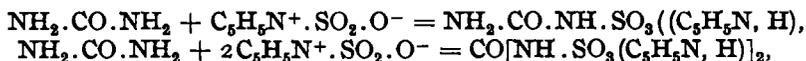
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1930.)

Sulfonsäuren des Harnstoffs, des Carbamids, konnten bisher nicht dargestellt werden. Die Mittel, der man sich für gewöhnlich bei der Einführung von Sulfogruppen in Verbindungen bedient, versagten im Falle der Sulfonierung des Harnstoffs. Doch gelingt es ohne weiteres, unter Zuhilfenahme der aus Pyridin und Schwefeltrioxyd, Chlorsulfonsäure oder deren Estern entstehenden *N*-Pyridinium-sulfonsäure¹⁾ der Formel $C_5H_5N^+ \cdot SO_2 \cdot O^-$, Schwefeltrioxyd auf Harnstoff zu übertragen und Carbamido-sulfonsäuren zu erhalten.

Carbamid vermag bei Monosubstitution seiner Amidogruppen zwei Sulfonsäuren zu bilden: eine Carbamido-monosulfonsäure, $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot SO_3H$ (I), und eine Carbamido-disulfonsäure, $CO(NH \cdot SO_3H)_2$ (II).

Zur Gewinnung der Monosulfonsäure wird man ein Mol. und zur Darstellung der Disulfonsäure zwei Mol. Schwefeltrioxyd auf ein Mol. Harnstoff übertragen müssen, d. h. man muß auf ein Mol. Harnstoff ein Mol. bzw. zwei Mol. *N*-Pyridinium-sulfonsäure einwirken lassen. Zu diesem Zwecke wird ein Gemisch aus Harnstoff und *N*-Pyridinium-sulfonsäure bei einer geeigneten Temperatur verschmolzen. Es tritt hierbei sofort Reaktion ein, und nach den Gleichungen:



entstehen als Reaktionsprodukte das Pyridiniumsalz der Carbamido-monosulfonsäure bzw. das der Carbamido-disulfonsäure. Diese Pyridiniumsalze sind gut kristallisierende Stoffe. Aus ihnen sind die anderen Salze der beiden Säuren leicht zugänglich. So erhält man die Alkali- oder Erdalkalisalze durch Umsetzung der Pyridiniumsalze mit den berechneten Mengen Alkali- oder Erdalkalihydroxyd in wäßriger Lösung.

¹⁾ P. Baumgarten, B. 59, 1166, 1976 [1926].

Von den Eigenschaften der Carbamido-sulfonsäuren interessiert zunächst die Salzbildung. Schon die Amino-sulfonsäure hat die Fähigkeit, außer den normalen Salzen eine weitere Reihe von Salzen zu bilden, indem die Aminogruppe salzbildend wirkt, die in diese eintretenden Metalle — im Falle der Amino-sulfonsäure handelt es sich um gewisse Schwermetalle — also an Stickstoff gebunden werden. Diese Eigenschaft findet man in verstärktem Maße bei substituierten Amino-sulfonsäuren, hauptsächlich bei solchen, deren Substituent ein sogen. „negativer Rest“ ist. Besonders ausgeprägt ist die Fähigkeit nun bei den in Rede stehenden Carbamido-sulfonsäuren, bei welchen die Carbonylgruppe im Sinne einer weiteren Lockerung des Imid-Wasserstoffs wirkt. Die Carbamido-monosulfonsäure finden wir daher außer zur Bildung der normalen Monosalze auch zur Bildung von Disalzen befähigt, und in gleicher Weise bildet die Carbamido-disulfonsäure neben den normalen Disalzen Tetrasalze. Die Bindung der Metallatome, welche über die Absättigung der Sulfogruppe hinaus aufgenommen werden, erfolgt auch hier wahrscheinlich am Stickstoff. Die Konstitution der Disalze der Carbamido-monosulfonsäure und die der Tetrasalze der Carbamido-disulfonsäure wird man daher durch die folgenden Formeln (III) und IV) wiedergeben müssen: $H_2N.CO.N(Me).SO_3Me$ (III), $CO[N(Me).SO_3Me]_2$ (IV) ^{1a}).

Die Imidgruppe reagiert in den Carbamido-sulfonsäuren verhältnismäßig sauer; sind doch selbst die Alkalisalze der Formeln III und IV in wäßriger Lösung einigermaßen beständig. Wenn auch in wäßriger Lösung teilweise hydrolytisch gespalten — die Lösungen reagieren alkalisch, während wäßrige Lösungen der normalen Salze neutral reagieren —, so sind sie andererseits daraus ausfällbar. Beachtenswert ist die Schwerlöslichkeit der Di- und Tetrabariumsalze der Carbamido-monosulfonsäure und der Carbamido-disulfonsäure, welche deswegen beim Versetzen wäßriger Lösungen der Di- oder Tetralkalisalze von Carbamido-monosulfonsäure oder Carbamido-disulfonsäure mit Bariumchlorid als weiße Niederschläge ausfallen. Auch die entsprechenden Fällungen mit Blei- oder Silbernitrat sind schwer löslich.

Von besonderem Interesse für die Kenntnis der Carbamido-sulfonsäuren sind die Verhältnisse bei ihrer hydrolytischen Spaltung in saurem, neutralem und alkalischem Medium und die Schlüsse, die man aus den dabei gewonnenen Erfahrungen auf die Festigkeit der Schwefel-Stickstoff-Bindung bei den verschiedenen Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen und gleicherweise auf den Einfluß der Sulfogruppen auf die Festigkeit der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung ziehen kann.

Die Carbamido-monosulfonsäure kann hydrolytische Spaltung nach zwei Richtungen erleiden. In saurer Lösung erfolgt besonders beim Kochen sofort quantitative Aufspaltung in Harnstoff und Schwefelsäure: $NH_2.CO.NH.SO_3H + H_2O = NH_2.CO.NH_2 + H_2SO_4$. Aus diesem Grunde konnte auch die freie Carbamido-monosulfonsäure nicht dargestellt werden.

Erhitzt man die neutrale Lösung der Salze der Carbamido-monosulfonsäure, so wird sie bald alkalisch. Es entwickeln sich Ammoniak und Kohlensäure, und als weiteres Zersetzungsprodukt bildet sich Amino-

^{1a}) Auch die Formeln $NH_2.CO.N:SO(OMe)_2$ und $CO[N:SO(OMe)_2]_2$ für Di- und Tetrasalze sind vielleicht in Erwägung zu ziehen.

sulfonat. Die in neutraler und auch in alkalischer Lösung — die Disalze der Säure zerfallen ganz analog — übrigens nur langsam vor sich gehende hydrolytische Spaltung wird demnach durch folgende Gleichung ausgedrückt: $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{Na}$.

Bei der Carbamido-disulfonsäure verläuft die hydrolytische Spaltung in saurer Lösung nicht nur in einer Richtung wie bei der Monosäure. Es tritt zwar beim Kochen rasch Hydrolyse ein, so daß auch die freie Carbamido-disulfonsäure nicht erhalten werden kann. Dabei erfolgt zu ungefähr 70% nach der Reaktions-Gleichung: $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ Aufspaltung zu Harnstoff und Schwefelsäure. Der restliche Teil unterliegt aber noch einer Hydrolyse unter Bildung von Kohlensäure und Amino-sulfonsäure: $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$.

Auch in neutraler Lösung erleidet die Carbamido-disulfonsäure eine hydrolytische Spaltung, und zwar von gleicher Art wie bei saurer Reaktion. Die Alkalisalze der Carbamido-disulfonsäure, welche sich in Wasser mit neutraler Reaktion (gegen Lackmus) lösen, sind in der Lösung ziemlich unbeständig. Beim Erhitzen zerfallen sie recht rasch. In verdünnter Lösung entstehen dabei ausschließlich Kohlensäure und Amino-sulfonat: $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Na})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$. Erhitzt man aber konzentriertere Lösungen (von etwa 2% Salzgehalt an), so tritt außer der eben geschilderten Hauptreaktion in untergeordnetem Ausmaß noch Hydrolyse wie in saurer Lösung unter Abspaltung von Bisulfat ein: $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Na})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{NaHSO}_4$.

Im Gegensatz hierzu sind die Alkalisalze der Carbamido-disulfonsäure in alkalischer Lösung, wenn sie als Tetrasalze vorliegen, auffallend beständig. Die Tetrasalze zeigen auch nach mehrstündigem Erhitzen ihrer wäßrigen Lösungen keine Spur einer Zersetzung, weder unter Kohlensäure- noch unter Schwefelsäure-Abspaltung.

Zusammenfassend läßt sich aus den eben besprochenen Ergebnissen der hydrolytischen Spaltung folgendes Bild über die Verbindungs-Verhältnisse in den Carbamido-sulfonsäuren und ihre Beeinflussung in verschiedenem Reaktions-Medium gewinnen: Bei saurer Reaktion ist die Schwefel-Stickstoff-Bindung im Verhältnis zur Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung stark geschwächt. Das Gegenteil ist bei neutraler und alkalischer Reaktion der Fall. Betrachtet man den Einfluß, welchen die Einführung der Sulfogruppen in Harnstoff auf dessen Stabilität ausübt, so muß man feststellen, daß dieser, allerdings nur bei neutraler Reaktion, recht erheblich ist. Schon die Einführung einer Sulfogruppe bedingt bei der Carbamido-monosulfonsäure einen schnelleren Zerfall der Harnstoff-Komponente, als es beim nicht substituierten Carbamid der Fall ist. Noch unbeständiger wird der Harnstoff in der Disulfonsäure, denn schon bei kurzem Aufkochen der wäßrigen Lösungen ihrer Alkalisalze erfolgt ja recht lebhaft Kohlensäure-Entwicklung. In bemerkenswertem Gegensatz hierzu steht aber die große Beständigkeit der Tetralkalisalze der Carbamido-disulfonsäure.

Den Verlauf der Säure-Spaltung und die hierbei zutage tretende Unbeständigkeit der Schwefel-Stickstoff-Bindung wird man ursächlich in der gleichen Weise erklären können, wie dies für den Fall der unsubstituierten

Amino-sulfonsäure geschehen ist²⁾. Die weitaus geringere Beständigkeit der freien Amino-sulfonsäure — saure Lösung — gegenüber der Beständigkeit ihrer Salze — neutrale oder alkalische Lösung — wird darauf zurückgeführt, daß die freie Amino-sulfonsäure auch in Lösung, obschon nur zu einem geringen Bruchteil, in der unbeständigeren Form als Zwitter-Ion $\text{NH}_3^+ \cdot \text{SO}_3^-$ vorliegt. Im Zwitter-Ion der freien Säure haben wir im Gegensatz zum beständigen Sulfamat-Ion $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3^-$ mit nicht komplexem 3-wertigen Stickstoff koordinativ 4-zähligen Stickstoff vor uns, dessen Verbindungen, die Ammoniumsalze, weil zur Dissoziation geneigt, unbeständiger sind. In gleicher Weise werden nun auch die freien Carbamido-sulfonsäuren solche Zwitter-Ionen mit koordinativ 4-zähligen Stickstoff bilden können. Diese sind aber infolge der Belastung durch die Carbonylgruppe noch unbeständiger als die der freien Amino-sulfonsäure. Sie dissoziieren besonders leicht in Harnstoff und Schwefeltrioxyd, werden also in wäßriger Lösung zu Harnstoff und Schwefelsäure aufgespalten.

In den Salzen der Carbamido-sulfonsäuren haben wir aber Verbindungen mit nicht komplexem 3-wertigen Stickstoff vor uns, und hier erweist sich die Schwefel-Stickstoff-Bindung fester als die Bindung des Stickstoffs an Kohlenstoff.

Diese Erklärungsweise schließt nicht aus, daß die Carbamido-disulfonsäure sich in saurer Lösung zum Teil auch unter Zerfall in Kohlensäure und Amino-sulfonsäure zersetzt. Die Tatsache zeigt, daß die freie Carbamido-disulfonsäure nicht ausschließlich in Form von Zwitter-Ionen, sondern auch als mit Carbonyl verbundene Sulfamat-Ionen vorliegt, und bestätigt die aus der hydrolytischen Spaltung ihrer Salze gewonnene Erkenntnis, daß in diesen Sulfamat-Ionen die Bindung des Schwefels an Stickstoff fester als die an den Kohlenstoff der Carbonylgruppe ist.

Die Beständigkeit der Tetralkalisalze der Carbamido-disulfonsäure, in welchen auch die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung nicht der hydrolytischen Aufspaltung unterliegt, wird man wohl einer besonderen schützenden, abdeckenden Wirkung des die Imidogruppe substituierenden Metalls zuschreiben müssen.

Beschreibung der Versuche.

Pyridiniumsalz der Carbamido-monosulfonsäure,
 $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{H})$.

4.8 g (1 Mol.) gepulverter Harnstoff werden mit 12.7 g (1 Mol.) gut getrockneter *N*-Pyridinium-sulfonsäure unter Umrühren im Bade von 120° zu einem klaren Sirup verschmolzen, der aber noch im Heizbade kristallinisch erstarrt. Die Reaktionsmasse läßt sich in kleineren Mengen aus gewönl. Alkohol umkristallisieren. Zur Reinigung der Gesamtmenge löst man diese aber besser in wenig kaltem Wasser und fällt das reine Salz mit absol. Alkohol aus. Ausbeute 11 g im Vakuum getrocknetes Salz. Es kristallisiert in farblosen, glänzenden Nadeln mit 1 Mol. Wasser. Das Krystallwasser wird sehr leicht abgegeben, schon bei gewöhnlicher Temperatur im

²⁾ P. Baumgarten, B. 62, 825 [1929].

Vakuum über Phosphorpentoxyd, wobei die Krystalle ihren Glanz verlieren. Schmp. der getrockneten, wasser-freien Substanz 130° (unkorr.).

0.7287 g Sbst. (kurze Zeit auf Ton an der Luft getrockn.): 0.0575 g H₂O.
 $C_4H_6O_4N_2S + H_2O$ (237.18). Ber. H₂O 7.60. Gef. H₂O 7.89.

Die Gesamtanalyse wurde mit der wasser-freien Substanz ausgeführt. 0.1970 g Sbst.: 0.2365 g CO₂³⁾. — 0.0968 g Sbst.: 16.5 ccm N (22°, 742 mm, korr.). — 0.1498 g Sbst.: 0.1598 g BaSO₄.

$C_4H_6O_4N_2S$ (219.16). Ber. C 32.85, N 19.18, S 14.63. Gef. C 32.74, N 19.26, S 14.65.

Die Substanz ist in absol. Alkohol auch in der Hitze kaum löslich, löslich in gewöhnl. Alkohol und leicht löslich in Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert sauer. In der Kälte einige Zeit beständig, zersetzt sie sich unter Schwefelsäure-Abspaltung rasch in der Hitze. Auch das trockene, analysen-reine Salz ist unbeständig und zersetzt sich beim Aufbewahren.

Kalium- und Natriumsalz der Carbamido-monosulfonsäure, $NH_2.CO.NH.SO_3K$ (Na),

werden aus dem oben beschriebenen Pyridiniumsalz, das in wenig kaltem Wasser gelöst wird, durch Umsetzung mit der äquimolekularen Menge Kalibzw. Natronlauge, Neutralisieren des freiwerdenden Pyridins mit Essigsäure und Ausfällen mit Alkohol in quantitativer Ausbeute gewonnen. Beide Salze bilden weiße Nadelchen, die sich aus wenig Wasser umkrystallisieren lassen.

0.1278 g Sbst.: 17.5 ccm N (24°, 739 mm (korr.)). — 0.1443 g Sbst.: 0.1871 g BaSO₄.
 — 0.1785 g Sbst.: 0.0871 g K₂SO₄.

$C_4H_6O_4N_2SK$ (178.2). Ber. N 15.72, S 17.98, K 21.94. Gef. N 15.30, S 17.81, K 21.90.

0.1156 g Sbst.: 0.1682 g BaSO₄. — 0.1538 g Sbst.: 0.0674 g Na₂SO₄.

$CH_5O_4N_2SNa$ (162.10). Ber. S 19.78, Na 14.19. Gef. S 19.98, Na 14.19.

Kalium- und Natriumsalz sind in Wasser mit gegen Lackmus neutraler Reaktion leicht löslich. Schon nach kurzem Aufkochen wird die wäßrige Lösung alkalisch unter Entwicklung von Ammoniak und Kohlensäure. Die Zersetzung geht langsam vonstatten; denn beim Erhitzen im siedenden Wasserbade findet man nach ungefähr 1¹/₂ Stdn. noch reichlich unzersetztes Salz. Die Lösung gibt nach Zugabe von Bariumchlorid und Salzsäure beim Aufkochen noch immer, wie charakteristisch für das unzersetzte Salz (vergl. unten), einen starken Bariumsulfat-Niederschlag. Das bei der Zersetzung neben Ammoniak und Kohlensäure gebildete Amino-sulfonat wird im Filtrat nach Zerstörung durch Ammoniumnitrit als Schwefelsäure identifiziert.

In saurer Lösung sind die Salze der Carbamido-monosulfonsäure nur in der Kälte einige Zeit beständig, beim Kochen erfolgt sofort quantitative Spaltung in Harnstoff und Schwefelsäure. Zersetzung unter Bildung von Amino-sulfonsäure ist nicht zu beobachten, denn nach Ausfällen der Schwefelsäure als Bariumsulfat konnte im Filtrat nach Zusatz von Ammoniumnitrit zur Zerstörung etwa vorhandener Amino-sulfonsäure keine erneute Schwefelsäure-Fällung erhalten werden. Der bei der Säure-Spaltung entstandene Harnstoff wurde als Nitrat (Schmp. 162°) und auch als Harnstoff (Schmp. 132°) selbst identifiziert.

³⁾ Die Kohlenstoff-Bestimmungen wurden in dieser Arbeit nach der modifizierten Messingerschen Methode auf flüssigem Wege ausgeführt.

Zu diesem Zweck machte man die saure Lösung mit Soda alkalisch, gab zur Ausfällung der Salze Alkohol hinzu, dampfte das harnstoff-haltige Filtrat ein und krystallisierte den zurückbleibenden Harnstoff aus Amylalkohol um oder stellte aus ihm mit Salpetersäure das Nitrat dar.

Bariumsalz der Carbamido-monosulfonsäure,
 $(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3)_2 \text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Eine wäßrige Lösung des Pyridiniumsalzes der Carbamido-monosulfonsäure wird mit Barytlaug versetzt, bis die Reaktion (gegen Curcuma) alkalisch ist. Man leitet bis zur neutralen Reaktion (gegen Curcuma) Kohlensäure ein, filtriert von Bariumcarbonat ab und fällt aus dem Filtrat das Bariumsalz mit Alkohol aus. Ausbeute quantitativ. Weißes Krystallpulver, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, zersetzt sich beim Erhitzen auf 120° unter Abspaltung von Bariumsulfat.

0.1018 g Sbst.: 0.1042 g BaSO_4 . — 0.2233 g Sbst.: 0.1154 g BaSO_4 .

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ (451.60). Ber. S 14.20, Ba 30.42. Gef. S 14.60, Ba 30.41.

Dikaliumsalz der Carbamido-monosulfonsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NK} \cdot \text{SO}_3\text{K}$.

0.8 g Monokaliumsalz der Carbamido-monosulfonsäure, in wenig Wasser gelöst, werden mit einer Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd versetzt. Auf Zusatz von Alkohol fällt das Dikaliumsalz als Öl aus, das auch nach längerem Reiben nicht krystallinisch erstarrt. Man gießt daher den überstehenden Alkohol ab und verreibt das Öl mit frischem absol. Alkohol, worauf es zu Krystallen erstarrt. Diese werden abgesaugt und noch alkohol-feucht in einen Exsiccator über Phosphorpentoxyd gebracht.

0.1747 g Sbst.: 0.1834 g BaSO_4 . — 0.1511 g Sbst.: 0.1199 g K_2SO_4 .

$\text{CH}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{SK}_2$ (216.30). Ber. S 14.82, K 36.15. Gef. S 14.42, K 35.61.

Das Dikaliumsalz ist sehr hygroskopisch. Seine wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch. Mit Bariumchlorid und Bleinitrat entstehen in wäßriger Lösung weiße, schwer lösliche Niederschläge. Auch mit Silbernitrat bildet sich ein weißer Niederschlag, der bei Überschuß des Dikaliumsalzes sich löst.

In kochender, wäßriger Lösung findet langsam Zersetzung statt. Die eine Zeitlang erhitzte Lösung gibt beim Ansäuern mit Salzsäure mäßige Entwicklung von Kohlensäure und darauf beim Kochen nach Zusatz von Bariumchlorid starken Bariumsulfat-Niederschlag (unzersetztes Dikaliumsalz). Das Filtrat gibt auf Zugabe von Ammoniumnitrit erneut eine allerdings geringere Bariumsulfat-Fällung (Amino-sulfonsäure).

Dibariumsalz der Carbamido-monosulfonsäure,
 $(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_3)_2 \text{Ba} + 3 \text{H}_2\text{O}$.

1 g Pyridiniumsalz der Carbamido-monosulfonsäure wird in kaltem Wasser gelöst und mit einer heißen, filtrierten Lösung von 3 g Bariumhydroxyd versetzt. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Die Lösung mit dem Niederschlag wird zum Sieden erhitzt, wobei er in glänzende Blättchen übergeht. Man saugt heiß ab, wäscht einmal mit siedendem Wasser aus und trocknet, zuerst auf Ton, dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Ausbeute 1.2 g.

0.1054 g Sbst.: 7.8 ccm N (21.5°, 747 mm, korr.). — 0.1444 g Sbst.: 0.1042 g BaSO_4 .

$\text{CH}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{SBa} + 3 \text{H}_2\text{O}$ (329.50). Ber. N 8.50, S 9.73, Ba 41.7.

Gef. „ 8.43, „ 9.91, „ 42.46.

Schwefel- und Barium-Bestimmung wurden in einer Analyse durch Zersetzung der salzsauren Lösung in der Siedehitze ausgeführt. Das Filtrat vom Bariumsulfat gab weder mit Schwefelsäure, noch mit Bariumchlorid eine Fällung; also war in der Substanz nur eine ihrer Zusammensetzung entsprechende Menge Schwefel und Barium enthalten.

Pyridiniumsalz der Carbamido-disulfonsäure,
 $\text{CO}[\text{NH} \cdot \text{SO}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{H})]_2$.

Man mischt 3.5 g (1 Mol.) fein gepulverten Harnstoff mit 20.3 g (2.2 Mol.) gut getrockneter *N*-Pyridinium-sulfonsäure und erhitzt das Gemenge kurze Zeit in einem Metallbade auf 140–150°, bis es zu einer etwas blasigen Reaktionsmasse verschmolzen ist. Eine hierbei stattfindende geringe Zersetzung — Auftreten von freiem Pyridin — ist ohne Belang. Nach dem Erkalten erwärmt man den zerkleinerten Schmelzkuchen mit absol. Alkohol zur Entfernung geringer Mengen nicht umgesetzten Ausgangsmaterials. Das Pyridiniumsalz der Carbamido-disulfonsäure bleibt als in Alkohol unlöslich in einer Ausbeute von 22 g (quantitativ) zurück. Vollkommen rein erhält man das Salz durch Lösen in der gerade hinreichenden Menge kaltem Wasser und Ausfällen mit absol. Alkohol. Es krystallisiert in weißen Prismen vom Schmp. 146° (unkorr.).

0.1718 g Sbst.: 0.2203 g CO_2 . — 0.0929 g Sbst.: 12.3 ccm N (22°, 745.5 mm, korr.).
 — 0.1812 g Sbst.: 0.2218 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}_2$ (378.27). Ber. C 34.90, N 14.81, S 16.95.
 Gef. „ 34.97, „ 15.02, „ 16.81.

Die Schwefel-Bestimmung wurde hier wie auch in den folgenden Fällen nach Zusatz von Ammoniumnitrit zur quantitativen Schwefelsäure-Abspaltung ausgeführt.

Die wäßrige Lösung des Salzes reagiert sauer. Sie ist in der Kälte einige Zeit beständig, zersetzt sich aber schnell beim Kochen. Auch das krystallisierte Salz ist nicht beständig und zersetzt sich langsam beim Aufbewahren. Die Zersetzung ist schon nach 2 Tagen merklich.

Kalium- und Natriumsalz der Carbamido-disulfonsäure,
 $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K})_2 + \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Na})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Diese Salze erhält man in quantitativer Ausbeute durch Umsetzung einer kalt gesättigten wäßrigen Lösung des Pyridiniumsalzes mit der genau berechneten Menge Kali- bzw. Natronlauge. Dabei fällt schon ein großer Teil des Kaliumsalzes aus. Man äthert das in Freiheit gesetzte Pyridin aus und bringt den Rest des Salzes durch Zugabe von Alkohol zur Abscheidung.

0.1288 g Sbst.: 10.15 ccm N (27°, 738 mm, korr.). — 0.1268 g Sbst.: 0.1890 g BaSO_4 .
 — 0.1452 g Sbst.: 0.0808 g K_2SO_4 .

$\text{CH}_3\text{O}_7\text{N}_4\text{S}_2\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (314.37). Ber. N 8.91, S 20.40, K 24.87.
 Gef. „ 8.70, „ 20.47, „ 24.97.

0.1266 g Sbst.: 10.5 ccm N (29°, 734 mm, korr.). — 0.1252 g Sbst.: 0.1938 g BaSO_4 .
 — 0.1342 g Sbst.: 0.0622 g Na_2SO_4 .

$\text{CH}_3\text{O}_7\text{N}_4\text{S}_2\text{Na}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (300.19). Ber. N 9.33, S 21.36, Na 15.32.
 Gef. „ 9.05, „ 21.26, „ 15.01.

Das K- und Na-Salz stimmen in ihren Eigenschaften weitgehend überein. Sie krystallisieren in farblosen, rechteckigen, an den Ecken abgeschrägten Tafeln, welche ihr Krystallwasser beim Trocknen im Vakuum bei 100° teilweise und nur unter Zersetzung abgeben. In Wasser sind sie einigermaßen

schwer löslich. Man kann sie aus heißem Wasser umlösen, wobei allerdings schon zum Teil Zersetzung in Kohlensäure und Amino-sulfonat resp. in Harnstoff und Sulfat eintritt. Man muß daher schnell, am besten in kleinen Anteilen, umkrystallisieren. Doch ist ein Umlösen nicht notwendig, da die wie oben dargestellten Salze bereits rein sind. Die kalte wäßrige Lösung der Salze reagiert gegen Lackmus neutral. Mit Silber- oder Bleinitrat gibt sie keine Fällung.

Auch das

Bariumsalz der Carbamido-disulfonsäure, $\text{CO}(\text{NH}.\text{SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, stellt man ganz ähnlich dar. Eine wäßrige Lösung des Pyridiniumsalzes wird mit Barytlaugé versetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht. Man äthert ausgeschiedenes Pyridin aus, filtriert und fällt aus dem Filtrat das Bariumsalz mit Alkohol aus. Es ist in Wasser löslich. Beim Erhitzen auf 100° zersetzt es sich unter Abspaltung von Bariumsulfat.

0.1668 g Sbst.: 0.2054 g BaSO_4 . — 0.1793 g Sbst.: 0.1113 g BaSO_4 .

$\text{CH}_2\text{O}.\text{N}_2\text{S}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ (373.58). Ber. S 17.17, Ba 36.76. Gef. S 16.91, Ba 36.52.

Zersetzung der Carbamido-disulfonsäure.

150 ccm einer 0.62 g Kaliumsalz enthaltenden Lösung werden in beicktem Glas auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stde. erwärmt. Es entweicht Kohlensäure. Unzersetztes Carbamido-sulfonat ist nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen nicht mehr vorhanden. Mit Salzsäure und Bariumchlorid entsteht dann beim Kochen keine Fällung, sondern erst, wie charakteristisch für Amino-sulfonsäure, nach Zugabe von Nitrit. Dampft man die auf dem Wasserbade erhitzte Lösung zur Krystallisation ein, so erhält man 0.5 g Kalium-amino-sulfonat (ber. 0.53 g) von bekannten Eigenschaften. Die aus dem Amino-sulfonat mittels konz. Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Amino-sulfonsäure zeigt den richtigen Schmp. 206° (unkorr.).

Eine konzentriertere, neutrale Lösung des Kalium- oder Natriumsalzes schäumt infolge der entwickelten Kohlensäure heftig auf. Beim Zugeben von Bariumchlorid entsteht auch ohne Säure-Zusatz sofort ein Sulfat-Niederschlag.

Beim Ansäuern der Lösung eines Salzes der Carbamido-disulfonsäure mit Salzsäure z. B. tritt in der Kälte erst nach einiger Zeit, in der Hitze aber sofort Abspaltung von Schwefelsäure ein. Ein quantitativ geleiteter Versuch — Aufkochen der Lösung und Fällen der abgespaltenen Schwefelsäure mit Bariumchlorid — ergab folgende Werte:

0.1142 g $\text{CO}(\text{NH}.\text{SO}_3\text{Na})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$: 0.1262 g BaSO_4 .

Daraus ergibt sich, daß unter den Bedingungen des Versuches 71% des Natriumsalzes in Schwefelsäure und Harnstoff gespalten wurden. Der Harnstoff wurde als Nitrat identifiziert, wozu man in gleicher Weise, wie bei der Säure-Spaltung der Carbamido-monosulfonsäure beschrieben, verfuhr. Als weitere Produkte der Hydrolyse wurden nachgewiesen: Kohlensäure, die beim Kochen der angesäuerten Lösung entwich, und Amino-sulfonsäure, die im Filtrat vom Bariumsulfat nach Zerstörung mit Ammoniumnitrit als Schwefelsäure erkannt wurde.

Tetrakaliumsalz der Carbamido-disulfonsäure,
 $\text{CO}(\text{NK} \cdot \text{SO}_3\text{K})_2 + \text{H}_2\text{O}$.

2 g Dikaliumsalz der Carbamido-disulfonsäure, in wenig Wasser gelöst, werden mit einer Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd versetzt. Man fügt eine alkohol. Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd und dann noch Alkohol hinzu, bis keine ölige Ausscheidung mehr erfolgt. Das ölige Produkt erstarrt nach kurzem Reiben zu Krystallen. Man saugt ab, trocknet zuerst auf Ton und dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Ausbeute 2.5 g, d. i. quantitativ.

0.2157 g Sbst.: 0.2557 g BaSO_4 . — 0.2518 g Sbst.: 0.2220 g K_2SO_4 .

$\text{CO}_7\text{N}_2\text{S}_2\text{K}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (390.56). Ber. S 16.42, K 40.05. Gef. S 16.28, K 39.56.

Das Krystallwasser wird beim Trocknen auf 100° nicht abgegeben.

Die Substanz ist in Wasser leicht löslich. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch. Sie ist auch noch nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beständig. Abgekühlt, gibt sie beim Versetzen mit Salzsäure keine Kohlensäure-Entwicklung und nach Zusatz von Bariumchlorid auch keinen Sulfat-Niederschlag. Dieser kommt ganz normal erst beim Erhitzen der salzsauren Lösung. Bariumchlorid, Bleinitrat oder Silbernitrat fällen aus der Lösung des Tetrakaliumsalzes weiße, krystallinische, sehr schwer lösliche Niederschläge. Der Niederschlag aus Silbernitrat ist in einem Überschuß des Tetrakaliumsalzes löslich.

Tetrabariumsalz der Carbamido-disulfonsäure,
 $\text{CO}(\text{Nba} \cdot \text{SO}_3\text{ba})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

1 g Pyridiniumsalz der Carbamido-disulfonsäure wird in kaltem Wasser gelöst und mit einer heißen, filtrierten Lösung von 4 g Bariumhydroxyd versetzt. Man erhitzt zum Sieden, dekantiert vom Niederschlag und wäscht diesen unter Dekantieren noch mehrmals mit heißem Wasser aus. Man saugt den Niederschlag ab, trocknet ihn zunächst auf Ton und dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Das Tetrabariumsalz ist ein weißes Krystallpulver, das sich beim Erhitzen auf 150° unter Abspaltung von Bariumsulfat zersetzt.

Schwefel und Barium wurden in einer Analyse durch Zersetzen in salzsaurer Lösung unter alleinigem Zusatz von Ammoniumnitrit ausgeführt. Das Filtrat vom Bariumsulfat ergab weder mit Schwefelsäure, noch mit Bariumchlorid eine Fällung; also entsprach das gefundene Bariumsulfat der Zusammensetzung der Verbindung.

0.2306 g Sbst.: 10.65 ccm N (20°, 741 mm, kor.). — 0.3016 g Sbst.: 0.2506 g BaSO_4 .

$\text{CO}_7\text{N}_2\text{S}_2\text{Ba}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (562.92). Ber. N 4.98, S 11.39, Ba 48.80.

Gef. „ 5.24, „ 11.41, „ 48.90.

Für die materielle Unterstützung dieser Arbeit spreche ich der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft verbindlichsten Dank aus.