

### 230. Paul Baumgarten: Über die Reaktion von Kalium-pyrosulfat mit Ammoniak und Aminen und von Pyro-schwefelsäure und Monohydrat mit Pyridin.

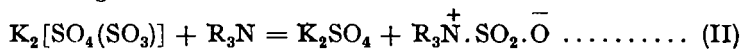
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. April 1931.)

Kalium-pyrosulfat ist gegenüber Ammoniak und Aminen durch große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. Die Reaktionen verlaufen schon unter milden Bedingungen mit einer Geschwindigkeit, die größer als die der Hydrolyse des Pyrosulfates ist, so daß die Umsetzungen ohne besondere Beeinträchtigung ihres Verlaufes in kalten, wäßrigen Lösungen von Ammoniak oder Aminen vorgenommen werden können. Es handelt sich dabei um Sulfonierungsreaktionen, wobei Ammoniak und seine Derivate in die entsprechenden Sulfonsäuren übergeführt werden. Ihr Schema ist durch das Beispiel für Ammoniak gegeben:



Hier entsteht neben Sulfat Amino-sulfonat. Entsprechend, unter Bildung substituierter Amino-sulfonats, verlaufen die Reaktionen mit einem Amin. Auch tertiäre Amine reagieren mit Kalium-pyrosulfat und geben nach der Gleichung:



trisubstituierte Sulfamidsäuren, die sich von der Betain-Form der Amino-sulfonsäure ableiten. Einige Folgerungen, die sich aus der gekennzeichneten Reaktionsweise für die Formulierung von Pyrosulfat ergeben, seien nach der Beschreibung der Umsetzungen kurz besprochen.

7.63 g fein gepulvertes Kalium-pyrosulfat (mit einem Gehalt von ungefähr 60%  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , neben 40%  $\text{KHSO}_4$ ) werden in 10 ccm kaltes 25-proz. Ammoniak-Wasser eingetragen. Man schüttelt ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stde., wobei hin und wieder mit kaltem Wasser gekühlt wird. Nach beendeter Reaktion, deren Endpunkt man daran erkennt, daß auch nach längerem Schütteln keine Erwärmung der Reaktionsflüssigkeit mehr eintritt, erhitzt man noch 3 Min. auf dem Wasserbade. Zur quantitativen Bestimmung der gebildeten Amino-sulfonsäure füllt man die Reaktionsflüssigkeit auf 250 ccm auf, entnimmt 10 ccm und fällt daraus nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure durch Zugabe von überschüssigem Bariumchlorid zunächst Sulfat aus. Im Filtrat zerstört man jetzt die Amino-sulfonsäure durch Ammoniumnitrit. Es erfolgt eine Bariumsulfat-Fällung, deren Menge der Amino-sulfonsäure äquivalent ist. Gef. 0.1069 g  $\text{BaSO}_4$ . Dem entspricht eine Gesamtausbeute an Amino-sulfonsäure von rund 64% der theoretisch berechneten, bezogen auf 60-proz. Kalium-pyrosulfat.

Die Amino-sulfonsäure isoliert man am besten als freie Säure. Zu diesem Zweck saugt man die Reaktionsflüssigkeit ab, nachdem man sie, wie oben beschrieben, kurz erhitzt und darauf wieder abgekühlt hat, wäscht das zurückbleibende Sulfat mit Ammoniak-Wasser aus und engt das Filtrat auf dem Wasserbade ein, bis es kaum noch nach Ammoniak riecht. Dann versetzt man mit dem Mehrfachen des Volumens an konz. Schwefelsäure, läßt einige Stunden in der Kälte stehen, saugt die ausgeschiedene Sulfamidsäure auf einer Glasfilter-Nutsche ab und trocknet sie auf Ton. Ausbeute 1.05 g (60% d. Th.). Die erhaltene Amino-sulfonsäure ist noch etwas mit Schwefel-

säure verunreinigt. Sie ist aber bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein und zeigt dann den richtigen Schmp. 206° (unkorr.).

Als Vertreter eines Amines diene Anilin. Die bei der Reaktion mit Kalium-pyrosulfat entstehende Phenyl-sulfamidsäure wurde als Kaliumsalz isoliert: 5 g gepulvertes Kalium-pyrosulfat (60-proz.) werden mit einer Suspension von 3.7 g Anilin in 10 ccm kaltem Wasser ungefähr  $\frac{1}{4}$  Stde. geschüttelt. Man macht mit Kalilauge (gegen Curcuma) alkalisch, äthert Anilin aus und dampft die wäßrige Flüssigkeit zur Trockne ein. Den Rückstand zieht man mit heißem Alkohol aus. Aus der alkohol. Lösung krystallisiert das Kaliumsalz der Phenyl-sulfamidsäure,  $C_6H_5.NH.SO_3K$ , in seinen charakteristischen Blättchen von bekannten Eigenschaften. Die Ausbeute ist unter den gewählten Bedingungen nur gering: 0.2—0.3 g.

Am geeignetsten für die Reaktion mit tertiären Aminen ist Trimethylamin, das bei der Sulfonierung mittels Kalium-pyrosulfats die ziemlich beständige und schwer lösliche Trimethyl-sulfamidsäure,  $(CH_3)_3N^+.SO_2.O^-$ , gibt: 5 g fein gepulvertes Kalium-pyrosulfat (60-proz.) werden mit etwa 20 ccm einer kalten, wäßrigen, 10-proz. Trimethylamin-Lösung  $\frac{1}{2}$  Stde. geschüttelt. Man saugt ab, wäscht den Rückstand, welcher die schwer lösliche Trimethyl-sulfamidsäure neben Kaliumsulfat enthält, mehrmals mit kaltem Wasser aus und krystallisiert aus Wasser um. Man erhält die Trimethyl-sulfamidsäure in langen Prismen vom Schmp. 239—241° (unkorr.)<sup>1)</sup>. Ausbeute an reiner Substanz 1.15 g oder 70% der theoretisch berechneten Menge, bezogen auf 60-proz. Pyrosulfat.

Auch schwächere tertiäre Amine, wie Pyridin, vermögen noch mit Kalium-pyrosulfat in Wasser zu reagieren. Mit Pyridin entsteht die in kaltem Wasser schwer lösliche *N*-Pyridinium-sulfonsäure,  $C_5H_5N^+.SO_2.O^-$ <sup>2)</sup>, die durch ihre charakteristische Reaktion mit Alkalihydroxyd-Laugen (Gelb- und Rotfärbung) und die empfindliche Reaktion ihres Alkali-Aufspaltungsproduktes, des *enol*-Glutaconaldehydes, mit salzsaurem Anilin (Bildung des intensiv rot gefärbten salzsauren Glutacondialdehyd-dianils)<sup>3)</sup> leicht auch in kleinen Mengen nachzuweisen ist. Es ist bemerkenswert, daß Kalium-pyrosulfat mit Pyridin in gleicher Weise auch noch in stark alkalischer, in kalter 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung reagiert.

Die Reaktionen von Pyrosulfat mit Ammoniak und Aminen zeigen in der Art ihres Verlaufes, in der Leichtigkeit, mit der Schwefeltrioxyd auch in wäßriger Lösung oder Suspension auf die zu sulfonierende Substanz übertragen wird, große Ähnlichkeit mit den Sulfonierungsreaktionen der trisubstituierten Sulfamidsäuren<sup>4)</sup>. Auch die mögliche Bildungsweise von Pyrosulfaten durch direkte Addition von Schwefeltrioxyd und neutralem Sulfat entspricht übrigens der Darstellung der trisubstituierten Sulfamidsäuren durch Vereinigung von tertiärem Amin mit Schwefeltrioxyd. Die Formel der trisubstituierten Sulfamidsäuren wird diesen Verhältnissen durch die Annahme einer koordinativen Bindung des Schwefeltrioxyds an Stickstoff gerecht. Durch die gewöhnliche Schreibweise für Pyrosulfat  $MeO_3S.O.SO_3Me$  wird

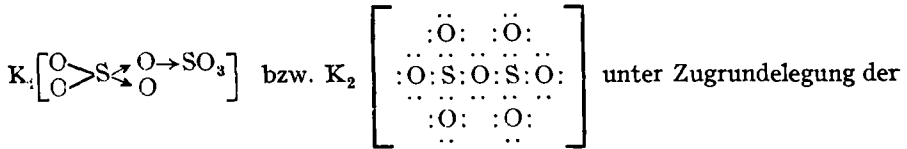
<sup>1)</sup> W. Traube, H. Zander u. H. Gaffron, B. 57, 1049 [1924].

<sup>2)</sup> P. Baumgarten, B. 59, 1166 [1926].

<sup>3)</sup> P. Baumgarten, B. 57, 1626 [1924].

<sup>4)</sup> P. Baumgarten, B. 59, 1976 [1926].

dessen entsprechendes Verhalten aber nicht eindeutig zum Ausdruck gebracht. Man wird daher diese durch eine andere, zweckmäßigere Formel zu ersetzen haben. Auch im Pyrosulfat kann man eine koordinative Bindung annehmen, und zwar wird diese durch koordinative Betätigung eines Sauerstoffatoms zustande kommen, wie das z. B. die Elektronen-Formeln:



Elektronen-Formeln für Schwefeltrioxyd und Sulfat<sup>5)</sup> ausdrücken.

Bei Benutzung dieser Formeln stellt sich eine Sulfonierung mit Pyrosulfat als ein Wegnehmen von Schwefeltrioxyd durch eine stärker ungesättigte, d. h. additionsfähigere Verbindung, als sie Kaliumsulfat ist, dar. Das wird am deutlichsten bei der Umsetzung von Pyrosulfat mit einem tertiären Amin (Gleichung II). Auch mit Ammoniak (oder einem primären oder sekundären Amin) wird zuerst eine entsprechende Reaktion eintreten. Doch wird wegen der Gegenwart von Ammoniak (oder Amin) sofort Umlagerung der primär entstehenden Betain-Form unter Bildung eines normalen Ammoniumsalzes erfolgen (Gesamtgleichung I). Ganz ähnlich ist die Hydrolyse von Pyrosulfat als ein Wegnehmen von Schwefeltrioxyd durch Wasser aufzufassen. Wegen der geringeren Additionsfähigkeit des Wassers verläuft dieser Vorgang aber langsamer als die Bindung des Schwefeltrioxyds durch die ungesättigteren Amine. Daher sind diese auch in wäßriger Lösung durch Pyrosulfat so gut sulfonierbar.

Man wird nun auch der freien Pyro-schwefelsäure eine den Pyrosulfaten entsprechende Formel  $(\text{HO})_2\text{SO} \cdot \text{O} \rightarrow \text{SO}_3$ <sup>6)</sup> zuschreiben müssen. Diese erklärt die leichte Abgabe von Schwefeltrioxyd besser als die alte Formel  $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ . Vor allen Dingen ist es aber auch hier die Reaktion mit tertiären Aminen, welche die Annahme einer solchen Formel nahelegt. Läßt man Pyridin auf rauchende Schwefelsäure einwirken — es wurde eine eisgekühlte Säure mit einem Gehalt von etwa 25% freiem Schwefeltrioxyd verwendet —, so tritt Bildung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure schon beim Zugeben der ersten Tropfen Pyridin ein, wenn also Pyro-schwefelsäure und die sie lösende Schwefelsäure noch in außerordentlich großem Überschuß vorhanden sind. Die Übertragung von Schwefeltrioxyd auf Pyridin setzt also zumindest zu gleicher Zeit ein wie die normale Salzbildung des Pyridins mit Pyro-schwefelsäure und Schwefelsäure. Der Nachweis der gebildeten *N*-Pyridinium-sulfonsäure gestaltet sich bei kleinen Mengen, wenn man z. B. einen Tropfen Pyridin mit einer großen Menge rauchender Schwefelsäure reagieren läßt, in der Weise, daß man die Reaktionsflüssigkeit auf Eis gießt und dann einen Überschuß kalter Natronlauge hinzugibt. Versetzt man nach einiger Zeit mit etwas Anilin und säuert mit konz. Salzsäure an, so tritt

<sup>5)</sup> Sidgwick, The Electronic Theory of Valency [1927]; Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle [1927].

<sup>6)</sup> Bei der freien Säure ist wohl die Komplexformel mit ionogen gebundenem Wasserstoff im Sinne von Hantzsch, B. 60, 1933 [1927], auszuschließen und durch die Hydroxylformel mit homöopolar gebundenem Wasserstoff zu ersetzen.

die intensive gelb- bis dunkelrote Färbung des Glutacondialdehydanil-Chlorhydrates auf. Bei der Reaktion größerer Mengen von Pyridin und rauchender Schwefelsäure läßt sich auch die *N*-Pyridinium-sulfonsäure selbst isolieren. Man tropft Pyridin (5 g) in eisgekühlte rauchende Schwefelsäure (4 g) ein, rührt zum Schluß die erstarrte Reaktionsmasse durch, und gibt nun ein wenig Pyridin und einige Eistückchen hinzu. Es tritt Lösung unter Abscheidung der in glänzenden Schüppchen krystallisierenden *N*-Pyridinium-sulfonsäure ein.

Bemerkenswert ist, daß, wenschon in ungleich geringerem Maße, auch absol. Schwefelsäure, das Monohydrat der Zusammensetzung  $H_2SO_4$ , noch mit Pyridin unter Bildung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure reagieren kann. Man gibt 4 g Monohydrat unter Feuchtigkeits-Abschluß tropfenweise zu 5 g durch Eis-Kochsalz-Mischung gekühltes Pyridin. Die neben Pyridiniumsulfat gebildete *N*-Pyridinium-sulfonsäure konnte ihrer geringen Menge wegen nicht als solche isoliert werden. Sie wurde aber eindeutig durch das Produkt ihrer alkalischen Hydrolyse, den Glutacondialdehyd, und zwar in Form seines Dianils, nachgewiesen. Zu diesem Zweck versetzt man das Reaktionsprodukt zunächst mit 20 g einer stark gekühlten, 25-proz. Natronlauge. Nach einigem Stehen erwärmt man ganz kurz auf  $50^\circ$  und gibt Anilin und konz. Salzsäure im Überschuß hinzu, worauf sich die Lösung sofort intensiv gelbrot färbt.

Die Bildung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure, wenn sie auch noch so gering ist, läßt sich mit einer der gebräuchlichen Konstitutions-Formeln für Schwefelsäure nicht verstehen. Nach ihnen dürfte sich aus Pyridin und Schwefelsäure ausschließlich Pyridiniumsulfat bilden. Die absol. Schwefelsäure reagiert aber mit Pyridin so, als ob sie noch etwas Pyro-schwefelsäure oder freies Schwefeltrioxyd enthalte. Aber auch sonst verhält sich ja bekanntlich Monohydrat so, als ob in ihm freies oder locker gebundenes Schwefeltrioxyd enthalten sei. Möglicherweise beruht dieses Verhalten darauf, daß eine isomere Form der Schwefelsäure existiert, die besonders reaktionsfähig im Sinne einer Abspaltung von Schwefeltrioxyd ist und die in der absol. Säure im Gleichgewicht mit der gewöhnlichen Form der Schwefelsäure bzw. deren assoziierten Formen steht.

Schon A. Werner<sup>7)</sup> hat auf die Möglichkeit der Bildung einer Verbindung  $H_2O \dots SO_3$  hingewiesen. Er nahm an, daß diese Verbindung bei der Vereinigung von Schwefeltrioxyd und Wasser primär entstehe, daß sie sich aber sofort in die gewöhnliche Dihydroxyl-Form der Schwefelsäure umlagere. Dabei setzte er diesen Vorgang in Parallele mit der Vereinigung von Schwefeltrioxyd und Ammoniak, wobei er auch zunächst die Bildung einer Verbindung  $NH_3 \dots SO_3$ , die aber sogleich in Aminosulfonsäure übergeht, annahm. Man kann wohl die Verbindung  $NH_3 \dots SO_3$  besser als  $NH_3 \cdot SO_2 \cdot \overset{+}{O}$  formulieren. Diese Betain-Form der Aminosulfonsäure ist nun, wie vor einiger Zeit<sup>8)</sup> wahrscheinlich gemacht werden konnte, existenzfähig und liegt in der freien, krystallisierten Aminosulfonsäure vor. Aber auch das Verhalten der absol. Schwefelsäure kann vielleicht durch die Annahme einer in ihr wenigstens teilweise enthaltenen Verbindung gedeutet

<sup>7)</sup> Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie, S. 42 [1913].

<sup>8)</sup> P. Baumgarten, B. 62, 820 [1929].

werden, welche ganz ähnlich der Amino-sulfonsäure in ihrer Zwitter-Ionen-Form als  $\text{H}_2\overset{+}{\text{O}}\cdot\text{SO}_2\cdot\overset{-}{\text{O}}$  aufzufassen ist<sup>9)</sup>. Wenn man bedenkt, wie sehr schon die Festigkeit der Schwefel-Stickstoff-Bindung beim Übergang der Amino-sulfonsäure in ihre trisubstituierten Derivate und innerhalb dieser Klasse geschwächt wird<sup>10)</sup>, so muß man für die koordinative Sauerstoff-Schwefel-Bindung in der Zwitter-Ionen-Form der Schwefelsäure, entsprechend dem gesättigteren Charakter des Wassers im Vergleich zu Ammoniak und den tertiären Aminen, eine weitaus geringere Festigkeit voraussetzen, wie sie auch der leichten Abspaltbarkeit von Schwefeltrioxyd aus Monohydrat entspricht. Das in Rede stehende charakteristische Verhalten der absol. Schwefelsäure wäre somit auf den leichten Zerfall eines im Monohydrat im Gleichgewicht mit der Dihydroxyl-Form bzw. deren Assoziationsprodukten befindlichen Isomeren  $\text{H}_2\overset{+}{\text{O}}\cdot\text{SO}_2\cdot\overset{-}{\text{O}}$  zurückgeführt.

### 231. G. Kortüm: Über die physikalischen Eigenschaften optischer Antipoden.

[Aus der Physikal.-chem. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Würzburg.]  
(Eingegangen am 2. Mai 1931.)

I. Die physikalischen Eigenschaften von optischen Isomeren, abgesehen von der Drehungsrichtung und der kristallographischen Form, wurden von der klassischen Stereochemie als streng identisch angesehen<sup>1)</sup>. Die moderne Quanten-Mechanik läßt nach einigen Autoren eine Möglichkeit offen, daß kleine reelle Unterschiede bestehen können<sup>2)</sup>. Bisher wurden jedenfalls etwa gefundene kleine Unterschiede<sup>3)</sup> entweder mangelhafter Reinigung der Präparate oder Fehlern in der physikalischen Messung zugeschrieben. Dagegen behaupten in neuester Zeit A. N. Campbell und F. C. Garrow<sup>4)</sup>, an *d*- und *l*-Mandelsäure sichere, wenn auch geringe Unterschiede in Drehungsvermögen, Rotationsdispersion, Schmelzpunkt und Löslichkeit gefunden zu haben. Die Größen dieser Differenzen betragen im einzelnen:

Schmelzpunkt: *d*-Säure:  $132.75 \pm 0.05^\circ$ .

*l*-Säure:  $132.90 \pm 0.05^\circ$ .

Löslichkeit in Wasser von 25<sup>o</sup>: *d*-Säure: 11.36 g/100 g Wasser.

*l*-Säure: 10.98 g/100 g Wasser.

<sup>9)</sup> vergl. auch die Formulierung der Schwefelsäure als  $\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_3$ , W. Lange, B. **62**, 1086 [1929], zur Erklärung der Reaktion von konz. Schwefelsäure mit Flußsäure.

<sup>10)</sup> P. Baumgarten, B. **59**, 1976 [1926], **62**, 825 [1929].

<sup>1)</sup> J. H. van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raum, 3. Aufl., 1908, S. 6.

<sup>2)</sup> G. Temple, Transact. Faraday Soc. **26**, 277 [1930]; Bonino u. Brüll, Ztschr. Physik **58**, 194 [1929]; vergl. dagegen P. P. Ewald, Transact. Faraday Soc. **26**, 313 [1930].

<sup>3)</sup> vergl. etwa die Tabellen in Werner, Lehrbuch d. Stereochemie, S. 37 u. 38.

<sup>4)</sup> Transact. Faraday Soc. **26**, 560 [1930].