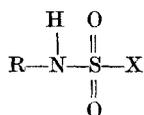


Über den Austausch von Schwefel in den Systemen Sulfat-Amidosulfonsäure und Sulfat-Amidosulfonsäurederivate

VON ROBERT C. BRASTED¹⁾ und JOHN F. BATES²⁾

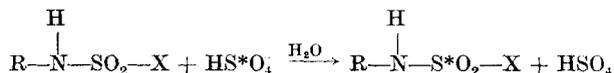
Inhaltsübersicht

Es wurde die Festigkeit der S—N-Bindung in Amidosulfonsäure und einiger ihrer Derivate untersucht. Die Verbindungen, die allgemein durch die Formel



(wobei R = H-, C₆H₅-, C₆H₁₁-, oder -SO₃H und X = OH oder -NH₂ sein können) dargestellt sind, wurden mit HS*O₄⁻ (radioaktiv) gemischt und die Mischungen bei verschiedenen pH-Werten, bei verschiedener Temperatur und verschiedenen Austauschzeiten untersucht. Dabei konnte unabhängig von der Art der Substituenten R oder X kein Austausch von SO₃, S oder HSO₃ der Amidosulfonsäure oder ihrer Derivate mit dem Schwefel der HSO₄⁻-Ionen festgestellt werden.

Als Teil einer Untersuchung der Eigenschaften und Struktur der Amidosulfonsäure wurden eine Anzahl Amidosulfonsäure-Derivate wie auch die Säure selbst hergestellt und in wäßriger Lösung mit radioaktivem Hydrogensulfat, HS*O₄⁻, versetzt. Es wurden die folgenden Verbindungen untersucht: Amidosulfonsäure, NH₂SO₃H; N-Phenyl-Amidosulfonsäure; C₆H₅NHSO₃H, N-Cyclohexyl-Amidosulfonsäure, C₆H₁₁NHSO₃H; Imidodisulfonsäure, HN(SO₃H)₂ und Sulfonamid, NH₂SO₂NH₂. Wenn eine Spaltung der S—N-Bindung in wäßriger Lösung möglich ist, könnte das Austauschsystem durch die Gleichung



beschrieben werden, wobei S* ³⁵S ist. Dabei kann nur die Reaktion von links nach rechts untersucht werden, da die umgekehrte Reaktion nicht von der normalen Hydrolyse der Amidosulfonsäure und einiger ihrer Deri-

¹⁾ National Science Foundation and Fulbright Research Fellow, 1961. Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut.

²⁾ United States Steel Corp., Pittsburgh, Pennsylvania, USA.

vate, wie sie im Falle der Säure durch die Gleichung



wiedergegeben ist, unterschieden werden kann.

Experimentelles

Die Austauschstudien wurden unter folgenden pH-Bedingungen ausgeführt: pH < 1, Acetatpuffer bei pH 5,0 und Methylamin-Puffer bei pH 10,7. Die Temperatur wurde zwischen 25 und 0° variiert. Die Konzentration der Amidosulfonsäure oder ihrer Derivate war 0,05 M, die gesamte Hydrogensulfationen-Konzentration war ebenfalls 0,05 M. Wenn Puffersysteme verwendet wurden, betrug die Gesamtkonzentration des Puffers 0,20 M.

Nach der Austauschzeit wurde S^*O_4 durch Bariumionen abgetrennt. Es wurde überschüssiges Sulfat hinzugefügt und die Lösung durch eine zweite Bariumsulfatfällung von kolloidalem BaS^*O_4 befreit. Die zurückbleibende Amidosulfonsäure bzw. ihre Derivate wurden dann mit heißer Salpetersäure hydrolysiert. Das entstehende Sulfat wurde als BaSO_4 ausgefällt.

Außer Sulfamid werden alle Derivate der Amidosulfonsäure wie auch diese selbst in der Hitze leicht hydrolysiert, so daß die übliche Fällung des Bariumsulfats in der Hitze zur Trennung des Sulfats von Amidosulfonat nicht möglich ist. Nach 24stündiger Alterung bei der Austauschreaktionstemperatur wurde der Bariumsulfatniederschlag so gut wie möglich von der Amidosulfonatlösung getrennt. Es wurde bei 25° in einer Lösung vom pH 1 eine ziemlich gute Trennung erreicht. Bei pH 5,0 und/oder 10° war die Trennung weniger vollständig. Bei pH 10,7 war eine Trennung nicht möglich, so daß bei diesem pH keine Ergebnisse erhalten werden konnten. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1
Austausch von Schwefel zwischen Hydrogensulfat-Ion und Amidosulfonsäure
bzw. ihren Derivaten

	pH	Temperatur °C	Zeit Stunden	scheinb. Austausch %
$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	1	25	25	0,20
	1	0–10	2,4	0,61
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHSO}_3\text{H}$	1	25	4,7	5,3
	1	25	25	0,35
	1	0–10	2,4	3,3
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHSO}_3\text{H}$	1	25	4,7	2,4
	1	25	25	0,07
	1	0–10	2,5	0,41
$\text{SO}_2(\text{NH})_2$	1	25	4,6	2,0
	1	25	25	0,04
	1	0–10	2,5	0,65
$\text{NH}(\text{SO}_3\text{H})_2$	1	0–10	2,5	2,1
NH_2SO_3^-	5,0	25	4,4	3,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHSO}_3$	5,0	25	4,3	0,45
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHSO}_3$	5,0	25	4,3	1,3

Diskussion

In allen Fällen, wo die Daten in Tabelle 1 für zwei verschiedene Austauschzeiten angegeben sind, ist der scheinbare Austausch für die längere Zeit kleiner. Für Amidosulfonsäure, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, scheint der Austausch bei der niedrigeren Temperatur größer zu sein. Bei pH 5.0 wurde eine hohe Zählrate erhalten und dadurch in einigen Fällen ein scheinbarer negativer Austausch beobachtet. Innerhalb der Grenzen der Abtrennung des unlöslichen Sulfats vom Amidosulfonat findet man keine überzeugenden Anhaltspunkte für die Labilität der S—N-Bindung oder der Tendenz der SO_3 -Gruppe der Amidosulfonsäure unter dem Einfluß einer Reihe verschiedener Nachbargruppen mit der SO_3 -Gruppe des HSO_4 -Ions in verdünnter wäßriger Lösung auszutauschen.

Minneapolis, University of Minnesota, Institute of Technology,
School of Chemistry.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juni 1962.