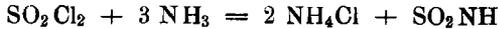
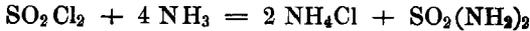


121. Wilhelm Traube: Ueber das Amid und Imid der Schwefelsäure.

(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.)

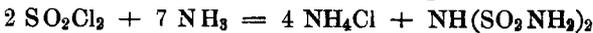
(Eingegangen am 10. März.)

Lässt man Ammoniak auf eine Lösung von Sulfurylchlorid in Chloroform einwirken, so entstehen nach den Gleichungen:



neben Salmiak das neutrale Amid und das Imid der Schwefelsäure.

Ausserdem bildet sich nach der Gleichung:



wahrscheinlich auch das bereits bekannte, von *Mente*¹⁾ durch Einwirkung von Ammoniumcarbammat auf Pyrosulfurylchlorid dargestellte Imidosulfurylamid.

Es konnte indessen dieser Körper, der nach den Angaben von *Mente* in wässriger Lösung sehr bald in das Ammoniumsalz der zugehörigen Säure, der Imidosulfonsäure, übergeht, bei den folgenden Versuchen nicht selbst isolirt werden. Das Auftreten des imidosulfonsauren Ammoniaks wurde dagegen stets beobachtet und wird, da das Salz direct aus Sulfurylchlorid und Ammoniak kaum entstehen kann, wohl am besten durch die Annahme einer intermediären Bildung des Imidosulfamids erklärt.

Zur Isolirung des Sulfamids, welches ich bereits früher, jedoch noch nicht in reinem Zustande erhalten habe²⁾, und des Sulfimids wurde folgender Weg eingeschlagen.

Sulfamid.

Man sättigt mit dem 15 — 20 fachen Volumen Chloroform verdünntes Sulfurylchlorid unter Abkühlung völlig mit trockenem Ammoniakgas, löst den entstandenen Niederschlag in Wasser, säuert sodann die ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure stark an und fällt mit Silbernitrat alles Chlor aus³⁾.

Das Filtrat vom Chlorsilber wird mit Alkali neutralisirt und von Neuem mit Silbernitrat gefällt.

Der krystallinische, sich rasch absetzende Niederschlag besteht aus Sulfimidsilber und einem anderen nicht näher untersuchten Silbersalze.

Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Silbernitrat allein nicht mehr gefällt; fügt man jedoch nach erneutem Zusatz von

¹⁾ Ann. d. Chem. 248, 262. ²⁾ Diese Berichte 25, 2472.

³⁾ Man kann vorher aus der ammoniakalischen Lösung die stets vorhandene schweflige Säure und Imidosulfonsäure durch Barytwasser ausfällen; doch ist dies nicht unbedingt erforderlich.

Silbernitrat noch ein Alkali zu, so scheidet sich, während die Flüssigkeit allmählich alkalische Reaction annimmt, ein weisser amorpher Niederschlag aus. Nimmt man die Fällung in der Wärme vor und kühlt rasch ab, so lässt sich derselbe gut abfiltriren und auswaschen.

Dieser Niederschlag besteht der Hauptmenge nach aus Sulfamid-silber, er enthält jedoch stets eine gewisse Menge augenscheinlich desselben Silbersalzes, welches auch der vorhergehenden Fällung des Sulfimidsilbers anhaftet.

Von diesem Salze muss das Sulfamid-silber befreit werden, wenn man krystallisirtes Sulfamid darstellen will. Man versetzt dazu den gut ausgewaschenen Niederschlag mit der zur Ueberführung des Silbers in Chlorsilber gerade erforderlichen Menge Salzsäure, neutralisirt die entstandene stark saure Flüssigkeit mit Ammoniak ¹⁾ und fällt wieder mit Silbernitrat. Es fällt dann lediglich das der ersten Fällung des Sulfamid-silbers beigemengte Silbersalz aus.

Aus dem abermals mit Silbernitrat versetzten Filtrate wird nunmehr durch überschüssiges Ammoniak reines Sulfamid-silber ausgeschieden.

Wird dieses in der vorhin angegebenen Weise mit Salzsäure genau zersetzt, so erhält man jetzt eine neutrale oder nur schwach saure Flüssigkeit.

Diese wird aus einem Bade im Vacuum bei höchstens 40° eingedampft und ins Vacuum über Schwefelsäure gebracht. Es scheiden sich dann allmählich grosse, farblose Krystalle ab, welche das neutrale Amid der Schwefelsäure $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ sind.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab:

Ber. für $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$.

Procente: N 29.16, S 33.33, H 4.16.

Gef. » » 29.17, 28.58, » 33.52, » 4.41.

Der Stickstoff wurde volumetrisch, der Wasserstoff durch Verbrennen mit Kupferoxyd bestimmt. Zur Schwefelbestimmung wurde die Verbindung mit Salzsäure unter Zusatz von Natriumnitrit gekocht und die Menge der entstandenen Schwefelsäure festgestellt.

¹⁾ Dampft man die saure Flüssigkeit ein, so zersetzt sich das Sulfamid unter dem Einflusse der freien Säure; dampft man die mit Ammoniak neutralisirte Lösung ein, so erhält man den in der früheren Mittheilung beschriebenen hygroskopischen Syrup, welcher nur ausnahmsweise zur Krystallisation zu bringen ist. Der hygroskopische Körper in demselben ist nicht das Sulfamid, sondern das beigemengte, dem obigen Silbersalze entsprechende Ammoniak-salz. Dieses Salz entsteht jedenfalls auch direct bei der Einwirkung von Ammoniak auf Sulfurylchlorid und bedingt die bereits von Regnault (Ann. chim. phys. 69, Journ. für prakt. Chem. 18, 98) hervor gehobene Eigenschaft des Reactionsproductes der genannten Körper, aus der Luft Wasser anzuziehen und zu zerfliessen.

Das Sulfamid ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, wenig löslich in verdünntem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und anderen organischen Lösungsmitteln. Es erweicht bereits bei 75° und schmilzt bei 81° . Beim Abkühlen bleibt es bis weit unter seinen Schmelzpunkt flüssig; wird aber beim Berühren mit einem spitzen Körper augenblicklich zum Erstarren gebracht.

Erhitzt man das Sulfamid über seinen Schmelzpunkt, so fängt es noch unterhalb 100° an, Ammoniak zu verlieren. Bis 250° tritt keine weitere Zersetzung ein, oberhalb 250° zersetzt sich der Körper völlig unter Entwicklung saurer Dämpfe.

Die wässrige Lösung des Sulfamids reagirt neutral und besitzt bitteren Geschmack. Beim Kochen mit Säuren geht die Verbindung allmählich in Schwefelsäure und Ammoniak über. Giebt man zu einer sauren Sulfamidlösung einige Tropfen einer Lösung eines Nitrits, so wird bereits in der Kälte unter Stickstoffentwicklung Schwefelsäure gebildet.

Alkalien spalten nur eine Amidgruppe ab und führen das Sulfamid in Sulfaminsäure über; Schwefelsäure wird auch bei längerem Kochen nur in geringer Menge gebildet¹⁾.

Mit Säuren scheint sich das Sulfamid nicht zu verbinden.

Aus einer mit Silbernitrat versetzten Lösung des Körpers wird durch Ammoniak, wie schon erwähnt, Sulfamidsilber gefällt. Lässt man dasselbe längere Zeit mit einem Ueberschusse der Fällungsmittel in Berührung, so hat es die Zusammensetzung $\text{SO}_2(\text{NHAg})_2$.

Analyse: Ber. für $\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_3\text{Ag}_2$.

Procente: N 9.03, S 10.32, Ag 69.67.

Gef. » » 9.20, » 9.98, » 69.23.

Digerirt man den zuerst erhaltenen Niederschlag nicht noch einige Zeit mit überschüssigem Ammoniak und Silbernitrat, so enthält er im Verhältniss zum Schwefel und Stickstoff weniger Silber als der Formel $\text{SO}_2(\text{NHAg})_2$ entspricht, was wohl auf theilweiser Bildung einer an Silber ärmeren Verbindung, wahrscheinlich $\text{SO}_2(\text{NH}_2)(\text{NHAg})$ beruht.

Das Sulfamidsilber ist amorph und stellt nach dem Trocknen ein weisses, leichtes, wenig lichtempfindliches Pulver dar. In feuchtem Zustande reagirt es alkalisch. Von Wasser wird es in der Kälte

¹⁾ Mente (Ann. d. Chem. 248, 267) giebt an, er habe aus dem Reactionsproduct von Sulfurylchlorid und Ammoniumcarbamat einige Male Sulfamid isoliren können; er fügt jedoch hinzu, er sei nicht im Stande, die Bedingungen genau zu präcisiren, unter welchen ihm dies gelungen sei. Die von ihm an dem Körper gefundenen Eigenschaften stehen jedoch, was Krystallform, Schmelzpunkt und Verhalten beim Erhitzen anbelangt, derartig mit den hier vorstehend beschriebenen im Widerspruch, dass eine Identität des Mente'schen Körper mit dem Sulfamid ausgeschlossen erscheint.

wenig, in der Siedehitze reichlicher gelöst. Beim Erkalten scheidet es sich wieder amorph aus. In Salpetersäure löst es sich leicht und wird auch von einer Lösung von Ammoniumnitrat in grösserer Menge aufgenommen.

Sulfamidsilber entsteht auch beim Digeriren einer warmen Sulfamidlösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, ist jedoch dann durch etwas eingeschlossenes Silberoxyd meist dunkler gefärbt.

Beim Erhitzen verliert das Sulfamidsilber zunächst Ammoniak und zersetzt sich bei ungefähr 200° unter Entwicklung von Schwefeldioxyd vollständig.

Jodalkyle und Säurechloride wirken bereits in der Kälte auf das trockene Sulfamidsilber ein; die dabei entstehenden Verbindungen sollen später untersucht werden.

Setzt man zu einer Lösung von Sulfamid eine Auflösung von Quecksilberoxydnitrat, so fällt ein weisser, amorpher Niederschlag aus, eine Verbindung von Sulfamid mit Quecksilberoxyd, deren Zusammensetzung je nach der Concentration der angewendeten Lösungen wechselt.

Enthält die Lösung des Sulfamids Chloride, so wird sie erst durch einen grossen Ueberschuss von Quecksilbernitrat gefällt. Quecksilberchlorid fällt Sulfamidlösungen nicht.

Das Sulfamid-Quecksilberoxyd ist fast unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure. Es löst sich leicht in concentrirter Salpetersäure, in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure.

Eine Bleiverbindung des Sulfamids wird erhalten beim Vermischen von Bleiessig mit einer nicht zu verdünnten Auflösung des Amids.

Sulfimid.

Erhitzt man das Sulfamid längere Zeit über seinen Schmelzpunkt, so geht es unter Abgabe von Ammoniak zum grössten Theil in das Sulfimid über,



Man erhält bei diesem Versuche, zu dem man auch das gut getrocknete, noch unreine, syrupartige Sulfamid benutzen kann, am besten eine Temperatur von $200-210^{\circ}$ ein. Die Ammoniakentwicklung geht dann unter lebhaftem Schäumen vor sich. Nach Verlauf von einigen Stunden wird die Gasentwicklung schwächer und die nun dunkler gefärbte Masse wird allmählich wieder fest. Geht kein Ammoniak mehr fort, so lässt man erkalten.

Löst man das entstandene Product in Wasser, so enthält die Lösung ausser Sulfimid auch Imidosulfonsäure. Die Entstehung der letzteren wird hier ebenfalls am besten durch die Annahme einer intermediären Bildung des Imidosulfamids, welches sich aus dem Sulfamid unter Abspaltung vom Ammoniak leicht bilden kann, erklärt.

Zur Gewinnung des Sulfimids wird die Lösung mit Silbernitrat versetzt, wobei sich reichliche Mengen Sulfimidsilber ausscheiden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren zuerst aus schwach mit Salpetersäure angesäuertem Wasser, sodann aus reinem Wasser, wird diese bereits früher von mir beschriebene, damals auf etwas anderem Wege dargestellte Verbindung im Zustande der Reinheit erhalten.

Das direct aus Sulfurylchlorid und Ammoniak entstehende Sulfimid lässt sich ebenfalls leicht als Silbersalz gewinnen, es haftet ihm jedoch dann, wie bereits erwähnt wurde, noch ein anderes Silbersalz an.

Um es von diesem zu befreien, wird das Gemenge beider Salze mit viel Wasser ausgekocht und zu dem Filtrat etwas Silbernitrat gegeben. Es fällt ein undeutlich krystallinischer Niederschlag aus, der noch mehrfach aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Silbernitrat umkrystallisirt werden muss, bis endlich die langen glänzenden Nadeln des reinen Sulfimidsilbers erscheinen.

Das Sulfimidsilber bedarf 500—600 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Lösung. In heissem Wasser ist es beträchtlich löslicher.

Versetzt man das Sulfimidsilber mit der zur Bindung des Silbers genau erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure, so erhält man eine wässrige Lösung des freien Imids. Dieselbe reagirt stark sauer und treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus. Bei gewöhnlicher Temperatur hält sie sich längere Zeit unverändert; auch kann sie, sofern sie nicht zu concentrirt ist, eine Zeit lang gekocht werden, ohne dass das Imid sich zersetzt.

Säuren führen das Sulfimid in der Wärme ziemlich schnell in Schwefelsäure und Ammoniak über; überschüssige Alkalien verändern den Körper auch beim Kochen wenig.

Dampft man eine Sulfimidlösung ein, so scheidet sich zuletzt lediglich Ammoniumbisulfat aus. Auch beim Eindampfen im Vacuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur wurde schliesslich nur Ammoniumbisulfat erhalten.

Krystallisirtes, reines Sulfimid darzustellen, ist demnach bisher noch nicht gelungen. In fester Form, jedoch nicht rein, erhält man es, wie oben gezeigt wurde, beim Erhitzen des Sulfamids.

Die Salze des Sulfimids lassen sich leicht gewinnen, entweder durch Umsetzung des Silbersalzes mit Chloriden oder durch Neutralisation einer Sulfimidlösung mit Oxyden oder Carbonaten.

Sulfimidkalium, SO_2NK , wurde dargestellt durch Eintragen des Silbersalzes in eine heisse Auflösung der berechneten Menge Chlorkalium und Eindampfen der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit. Das Salz wird dabei in gut ausgebildeten farblosen Krystallen erhalten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab:

Ber. für SO_2NK Procente: N 11.96, S 27.35, K 33.35.
 Gef. » » 11.56, » 27.23, » 33.34.

Das Sulfimidkalium ist in Wasser nicht allzuleicht löslich. Die Lösung reagirt neutral und ist, wie auch das feste Salz selbst, sehr beständig. Durch Kochen mit Säuren entsteht allmählich Schwefelsäure.

Erhitzt man das trockene Salz, so wird es unter lebhafter Feuererscheinung zersetzt. Es entweicht Stickstoff und Schwefeldioxyd, im Rückstande konnte Kaliumsulfat und Kaliumsulfid nachgewiesen werden.

Sulfimidnatrium, $\text{SO}_2\text{N Na}$, durch Neutralisation einer Sulfimidlösung mit Natronlauge und Eindampfen erhalten, stellt ein in Wasser sehr leicht lösliches krystallinisches Pulver dar.

Eine Stickstoffbestimmung ergab einen Gehalt von 14.35 pCt. Stickstoff, während die Theorie einen solchen von 13.86 pCt. fordert.

Das Salz ist ebenso beständig wie das Kaliumsalz und zersetzt sich beim Erhitzen in ähnlicher Weise wie dieses, nur weniger heftig.

Sulfimid-Ammoniak, SO_2NNH_4 , isomer mit Sulfamid, wurde durch Neutralisation der freien Säure mit Ammoniakflüssigkeit dargestellt.

Beim Eindampfen schießt es in farblosen Nadeln an, die in Wasser leicht, in starkem Alkohol nicht löslich sind. Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_4$
 Procente: N 29.16, S 33.33.
 Gef. » » 29.29, » 33.68.

Das Salz lässt sich auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht in Sulfamid umlagern, geht jedoch theilweise beim raschen Erhitzen in diese Verbindung über.

Bringt man es über einer kleinen Gasflamme schnell zum Schmelzen, so giebt die erkaltete Masse neben den Reactionen des Sulfimids nunmehr auch diejenigen des Amids.

Erhitzt man das Sulfimid-Ammoniak allmählich, so entwickelt es Ammoniak und schmilzt dann bei ungefähr 250° unter völliger Zersetzung.

Sulfimidcalcium ist in Wasser leicht löslich und schwer krystallisirt zu erhalten.

Sulfimidbaryum, $(\text{SO}_2\text{N})_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Sättigt man eine Lösung des Sulfimids mit Baryumcarbonat und versetzt mit Alkohol, so entsteht ein amorpher Niederschlag, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit in feine glänzende Nadelchen verwandelt.

Die Analyse derselben ergab:

Ber. für $(\text{SO}_2\text{N})_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: N 8.51, S 19.45, Ba 41.84.

Gef. » » 8.61, » 19.80, » 41.47, 42.00.

Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich. Beim Kochen der Lösung mit Salzsäure wird allmählich Baryumsulfat ausgeschieden.

Setzt man zu einer Lösung des Salzes Silbernitrat, so fällt ein sehr schwer lösliches Doppelsalz von Sulfimidbaryum und Sulfimid-silber aus.

Erhitzt man die Krystalle des Baryumsalzes vorsichtig, so verlieren sie ihren Glanz, indem das Krystallwasser entweicht; erhitzt man sie schnell auf höhere Temperatur, so erfolgt totale Zersetzung unter lebhaftem Erglühen.

Es entweicht Stickstoff und Schwefeldioxyd; im Rückstande findet sich neben Baryumsulfat auch Schwefelbaryum.

Von anderen Salzen des Sulfimids wurde noch das Blei- und Kupfersalz dargestellt.

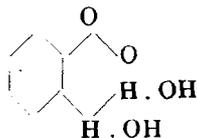
Ersteres wird aus seiner heissen wässrigen Lösung durch Alkohol in langen Nadeln gefällt; letzteres wurde als amorphes, grünes Pulver erhalten.

122. Th. Zincke: Ueber die aus Dioxydiketotetrahydro-naphtalin entstehenden Azine und Eurhodole.

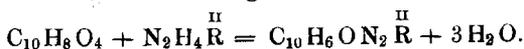
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. März.)

Die aus β -Naphtochinon durch Einwirkung von Chlorkalk entstehende Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$, welche ihrem Verhalten nach ein Dioxydiketotetrahydronaphtalin



ist, reagirt, wie ich in Gemeinschaft mit O. Scharfenberg¹⁾ gezeigt habe, mit *o*-Diaminen nach folgender Gleichung:



Bei Anwendung von *o*-Toluyldiamin wurde eine Verbindung erhalten, welche sich als verschieden von dem aus Oxynaphto-

¹⁾ Diese Berichte 25, 1168.