

183. A. Hantzsch und B. C. Stuer: Neue Reactionsproducte aus Ammoniak und Sulfurylchlorid.

(Eingegangen am 18. Februar 1905.)

Die Reaction zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak ist bekanntlich zuerst von W. Traube¹⁾ eingehend untersucht worden und hat ihn zur Entdeckung des Sulfamids und des sogenannten Sulfimids geführt. Hantzsch und Holl²⁾ haben sodann das Sulfamid in reinem Zustande isolirt und das sogenannte Sulfimid durch Untersuchung seiner Salze und Ester als trimolekular erkannt. Danach ist es Trisulfimid und als solches analog dem Tricarbimid, der Cyanursäure; auch darin, dass sein Trimethyläther gleich dem beständigen Cyanursäureäther, $(CO)_3(NCH_3)_3$, ein Stickstoffäther ist, gemäss der Formel $(SO_2)_3(NCH_3)_3$.

Die Arbeit von Hantzsch und Holl war jedoch in verschiedener Hinsicht noch unvollständig: das »freie Sulfimid« war zwar anscheinend isolirt worden, aber in so minimaler Menge, dass nur zwei, mit der verlangten Formel nicht einmal übereinstimmende Schwefelbestimmungen ausgeführt werden konnten, die zur Annahme der Hydratformel $(SO_2NH)_3 + H_2O$ führten. Somit war eine Controlle und Weiterführung der Versuche über das »freie Sulfimid« dringend erforderlich. Aber auch verschiedene Nebenproducte waren noch zu erforschen, namentlich eine bei dieser Reaction stets auftretende Gallerte.

Es hat sich nun durch die vorliegenden Versuche Folgendes erwiesen:

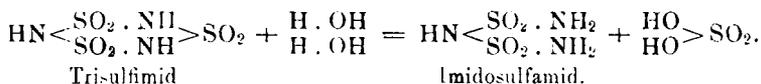
Das »freie Trisulfimid« ist in fester Form nicht bekannt. Es lässt sich zwar auch in wasserfreien Lösungsmitteln (Essigester), also in undissociirtem Zustande, wenigstens vorübergehend nachweisen; jedoch ist das von Hantzsch und Holl für festes Trisulfimid angesprochene Product, dessen sehr mühsame Darstellungsmethode etwas verbessert werden konnte, nicht wasserhaltiges Trisulfimid, sondern vielmehr Imidosulfamid, $H_2N \cdot SO_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot NH_2$ ³⁾, also das Biuret der Schwefelreihe. Letzteres entsteht aus dem freien Trisulf-

¹⁾ Diese Berichte 25, 2472 [1892] und 26, 610 [1893].

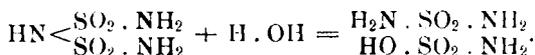
²⁾ Diese Berichte 34, 3430 [1901].

³⁾ Nachdem dieses Resultat bereits festgestellt worden war, wurden in einer Privatmittheilung von O. Ruff auf Grund einer Analyse ebenfalls Zweifel an der Existenz des freien Trisulfimids ausgesprochen. Nach Kenntniss unserer damals bereits abgeschlossenen Arbeit hat Hr. Ruff auf Fortsetzung seiner Versuche freundlichst verzichtet.

imid durch die spaltende Wirkung des trotz allen Bemühens nicht völlig auszuschliessenden Wassers unter Abspaltung von Schwefelsäure:



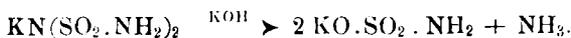
Auch Imidosulfamid ist gegen Wasser so unbeständig, dass es durch den Lösungsvorgang schon bei 0° sofort in Amidosulfonsäure und Sulfamid gespalten wird:



Das Imidosulfamid verhält sich also ganz analog der Imidosulfonsäure, die als solche in wässriger Lösung gleichfalls nicht beständig ist, sondern fast momentan in Amidosulfonsäure und Schwefelsäure gespalten wird. Gegen Alkalien ist Imidosulfamid ziemlich beständig, wie sich auch die imidosulfonsauren Salze gegenüber der Säure durch grosse Beständigkeit auszeichnen. Imidosulfamid bildet, als einbasische Säure fungierend, Salze von der Formel $\text{S}_2\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_4\text{Me}$; von denselben sind ein Ammoniumsalz und ein Silbersalz isolirt worden. Letzteres spaltet, analog den Silbersalzen des Biurets¹⁾ und Guanidins²⁾, sowie (zufolge eigener Versuche) gleich dem Silbersalz des Sulfamids, aber im Gegensatz zum Trisulfimid Silber, mit Natron kein Silberoxyd ab, obgleich es in Wasser merklich löslich ist. Während letzteres also ein normales Silber-Sauerstoffsalz ist, muss das Imidosulfamid Silber ein Silber-Stickstoffsalz sein und entspricht danach wohl der Formel:



Die relativ stabilen Alkalisalze des Imidosulfamids werden beim Kochen der wässrigen Lösung langsam gespalten, wobei schliesslich ein Drittel des Gesamtstickstoffs als Ammoniak entweicht und amidosulfonsaures Salz zurückbleibt:



Ob die Alkalisalze gleich dem Silbersalz das Metall an Stickstoff gebunden enthalten, muss freilich dabingestellt bleiben

Ein als »Imidosulfamid« bezeichnetes Product von ziemlich abweichenden Eigenschaften ist vor geraumer Zeit von *Mente*⁴⁾ durch Einwirkung von Ammoniumcarbammat auf Pyrosulfurylchlorid erhalten worden. Nach den Angaben dieses Autors soll es, im Gegensatz zu

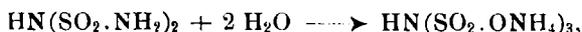
¹⁾ Borné und Goldenberg, diese Berichte 7, 287 [1874].

²⁾ Thiele, Ann. d. Chem. 302, 334.

³⁾ Ann. d. Chem. 248, 266.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 610 [1893].

dem von uns gewonnenen unzweifelhaften Imidosulfamid in ammoniakalischer Lösung in imidosulfonsaures Ammonium übergeführt werden:



und auch durch Kalilauge unter Abspaltung nicht von einem Drittel, sondern von zwei Dritteln seines Gesamtstickstoffs als Ammoniak in imidosulfonsaures Salz übergehen.

Ob das *Mente'sche Product* wirklich Imidosulfamid ist, bedürfte wohl einer erneuten Untersuchung, zumal bei seiner Bildung aus Pyrosulfurylchlorid und Ammoniak:



ein bisher wohl kaum beobachteter, directer Ersatz eines an Schwefel gebundenen Brücken-Sauerstoffatoms durch Imid bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden müsste. Auch ist die Existenz eines zweiten, isomeren Imidosulfamids mindestens sehr unwahrscheinlich.

Da nach Obigem das echte Imidosulfamid niemals zu imidosulfonsaurem Ammonium verseift wird, dürfte auch die Angabe von *W. Traube* zweifelhaft erscheinen, dass unter den mit Wasser behandelten Reactionsproducten von Sulfurylchlorid und Ammoniak imidosulfonsaures Ammonium vorhanden sei, dessen Bildung er auf das problematische *Mente'sche Product* zurückführt. Vielleicht ist diese Angabe dadurch veranlasst worden, dass die charakteristische Reaction des imidosulfonsauren Ammoniums (Baryt erzeugt in dessen wässriger Lösung einen voluminösen Niederschlag, der sich in verdünnten Säuren löst und dabei bald in Schwefelsäure und Amidosulfonsäure gespalten wird) auch durch das sogleich zu besprechende Sulfomelid hervorgerufen wird.

Das von allen früheren Bearbeitern bei der Darstellung des Trisulfimidsilbers in grosser Menge beobachtete, syrupöse und deshalb nicht analysirbare Silbersalz konnte wenigstens in nahe Beziehung zum Trisulfimid und zum Imidosulfamid gebracht werden; denn durch anhaltendes Erwärmen mit Wasser lässt sich aus ihm Trisulfimidsilber und (freilich nur in sehr geringer Menge) das oben kurz charakterisirte Imidosulfamidsilber gewinnen.

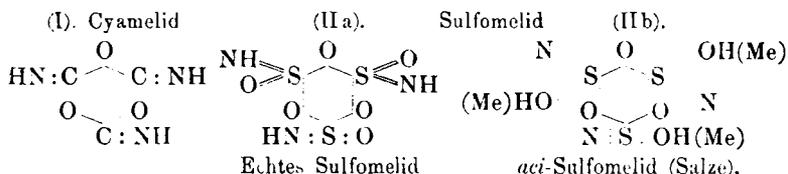
Merkwürdiger und räthselhafter erschien lange Zeit das schon von *Hantzsch* und *Holl* beobachtete gelatinöse Product der Reaction von Ammoniak auf Sulfurylchlorid in Lignoïnlösung, das nach Zusatz von Wasser einer Kieselgallerte zum Verwechseln ähnlich ist.

Die Natur dieser Gelatine hat wegen der Unmöglichkeit, sie von begleitendem Ammoniumchlorid völlig zu befreien, erst nach vielen Mühen mit ziemlicher Sicherheit ermittelt werden können; sie zeigt die Eigenschaft eines Ammoniumsalzes und lässt sich in eine Baryumverbin-

dung überführen, deren Zusammensetzung annähernd der Formel $(\text{SO}_2\text{Nba})_n + m\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Sie leitet sich also gleich dem Trisulfimid von einem zweiten Polymeren des Sulfimids ab, wird auch analog durch totale Hydrolyse schliesslich in Ammoniak und Schwefelsäure gespalten und ist jedenfalls das Cyamelid der Schwefelreihe, also als Sulfomelid zu bezeichnen. Hierfür spricht nicht nur die äussere Aehnlichkeit dieser Gelatine mit dem amorphen Cyamelid, sondern auch die bisher noch nicht festgestellte Thatsache, dass unter denselben Bedingungen aus Carbonylchlorid und Ammoniak nachweislich Cyamelid entsteht, das hierbei der Gelatine aus Sulfurylchlorid und Ammoniak zum Verwechseln ähnlich erscheint.

Ein Unterschied besteht zwar: Das Cyamelid vermag keine Salze zu bilden, erscheint also bei dieser Reaction als solches, während das Sulfomelid bisher überhaupt nur in Form von Salzen isolirt werden konnte, also stets bei seiner Bildung aus Sulfurylchlorid und Ammoniak als Ammoniumsalz auftritt.

Doch ist gerade dieser Unterschied mit der Auffassung einer analogen Constitution der beiden amorphen Substanzen so gut vereinbar, dass er geradezu als Bestätigung dieser Formeln aufgefasst werden kann. Betrachtet man nämlich, was nach der vorhergehenden Mittheilung von Hantzsch ziemlich sicher ist, das Cyamelid gleich der Cyanursäure als trimolekulares Carbimid, und zwar als ein Structurisomeres der Cyanursäure, in welchem nicht der Stickstoff, sondern der Sauerstoff das Brückenelement im Sechsring bildet, im Sinne der Formel (I), so wird das Sulfomelid die analoge, ebenfalls trimolekulare Formel (IIa) erhalten. Diese Sulfomelid-Formel gestattet aber im Gegensatz zur Cyamelid-Formel eine tautomere Umlagerung in die Hydroxylform (IIb) und vermag so zu erklären, dass diese cyamelidartige Gelatine wie eine Säure Salze bilden kann. Formel (IIa) ist sonach die einer Pseudosäure oder des echten Sulfomelids, Formel (IIb) die der echten Säure, die den Salzen zu Grunde liegt oder nach der neuen Nomenclatur die Formel des *aci*-Sulfomelids.



Ebenso wie sich Trisulfimid viel leichter zersetzt als Cyanursäure, wird auch Sulfomelid ganz analog, aber viel leichter als Cyamelid, depolymerisirt und gleichzeitig total gespalten. So treten z. B. schon beim Abdampfen wässriger Lösungen des gelatinösen Sulfomelid-Ammoniums grosse Mengen von Schwefelsäure und Ammoniak neben

kleinen Mengen von Amidosulfonsäure auf; jedenfalls wird die Spaltung hier auch durch die grössere Wasserlöslichkeit des Sulfomelids und seines Ammoniumsalzes erleichtert. Eine Isomerisation des Sulfomelids zu Trisulfimid (analog der Isomerisation des Cyamelids zu Cyanursäure) wurde, wohl wegen der Zersetzlichkeit des Trisulfimids, nicht beobachtet.

Die Vermuthung, dass bei der Reaction zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak auch das monomolekulare Sulfimid, also die Cyansäure der Schwefelreihe bezw. deren Ammoniumsalz entstehe, schien durch die Beobachtung gestützt zu werden, dass hierbei in kleiner Menge sehr flüchtige und sehr veränderliche Stoffe entstehen, die auch nach ihren sonstigen Eigenschaften das Sulfimid-Ammonium hätten sein können. Doch erwiesen sich diese Producte wenigstens zum Theil nächst verwandt bezw. identisch mit den von H. Schumann¹⁾ und Divers²⁾ erhaltenen Additionsproducten aus Schwefeldioxyd und Ammoniak, sodass die Existenz des einfachen Sulfimid-Ammoniums mindestens noch zweifelhaft ist.

Das wesentliche Resultat dieser Untersuchung ist wohl der durch sie erbrachte weitgehende Parallelismus zwischen Carbonyl- und Sulfuryl Verbindungen gerade auch in Form ihrer stickstoffhaltigen Derivate, die sämmtlich aus den betreffenden Säurechloriden und Ammoniak entstehen.

So ist, wie schon bekannt, das Sulfamid, $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$, das vollständige Analogon des Harustoffs und das Trisulfimid, $(\text{SO}_2\text{NH})_3$, das Analogon des Tricarbimids (der Cyanursäure oder *pseudo*-Cyanursäure); aber es existirt zufolge der vorliegenden Arbeit auch das Imidosulfamid, also das Biuret der Schwefelreihe und ziemlich sicher das Sulfomelid, das Cyamelid der Schwefelreihe.

Die Analogie des Trisulfimids mit dem Tricarbimid wird sich natürlich auch auf die Tautomerie bezw. auf die Beziehungen zwischen echter Säure und Pseudosäure erstrecken. Die Salze des Trisulfimids sind Sauerstoffsalze des *aci*-Trisulfimids, $(\text{SON})_3(\text{OMe})_3$, da für das Silbersalz die Sauerstoffbindung bezw. das Verhalten eines echten dissociirten Salzes nachgewiesen worden ist³⁾. Da ferner das freie Trisulfimid eine sehr starke Säure ist³⁾, so sind mindestens dessen Ionen auch vom Typus der echten Säure, $(\text{SON})_3(\text{OH})_3$, abzuleiten; ob das undissociirte Trisulfimid echtes Trisulfimid, also die Pseudosäure $(\text{SO}_2)_3(\text{NH})_3$, darstellt, lässt sich wegen seiner Unbeständigkeit in festem Zustande nicht entscheiden; doch wird es wohl mindestens

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 23, 43.

²⁾ Proc. chem. Soc. 1900, 104, 38, 113.

³⁾ Hantzsch und Holl, diese Berichte 34, 3430 [1901].

Hantzsch und Holl vollzogen. Hierbei liessen sich aus dem neben Trisulfimidsilber in erheblicher Menge gebildeten syrupösen Silbersalz noch erhebliche Mengen Trisulfimidsilber gewinnen. Dieses Silbersalz tritt bekanntlich im Filtrat von dem zuerst ausgeschiedenen, noch unreinen Trisulfimidsilber nach Zusatz von viel überschüssigem Silbernitrat als eine voluminöse Fällung auf, die sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einer harzähnlichen Masse zusammenballt. Erwärmt man nun diese aus der Mutterlauge herausgezogene Masse längere Zeit mit viel Wasser und giesst alsdann das Wasser ab, so krystallisirt unreines Trisulfimidsilber aus. Dieses Ausziehen wird so oft wiederholt, bis der stark chloresilberhaltige Rückstand an Wasser fast nichts mehr abgiebt. Aus diesen wasserlöslichen Antheilen wird durch wiederholtes Umkrystallisiren noch so viel reines Trisulfimidsilber gewonnen, dass die Ausbeute, die nach Hantzsch und Holl nur 1 pCt. vom Gewicht des Sulfurylchlorids betrug, bisweilen bis auf 2 pCt. stieg; wobei noch zu berücksichtigen ist, dass nicht unerhebliche Mengen von Trisulfimidsilber durch das zur Herstellung des ganz reinen Salzes unvermeidliche häufige Umkrystallisiren infolge von Zersetzung verloren gingen. Völlig reines Trisulfimidsilber, das zur weiteren Verarbeitung namentlich auf Imidsulfamid unbedingt erforderlich ist, erkennt man daran, dass es sich in warmem Wasser ohne den geringsten Rückstand löst, und daraus in langen, glänzenden Nadeln krystallisirt, die sich am Licht nicht verfärben.

Freies Trisulfimid ist, wie schon bekannt war, in sehr verdünnter wässriger Lösung, also in dissociirtem Zustand, ziemlich beständig.

Freies undissociirtes Trisulfimid ist dagegen sehr unbeständig und lässt sich nur vorübergehend nachweisen. Wenn man unter den später (beim Imidosulfamid) anzugebenden Bedingungen reines Trisulfimidsilber fein pulverisirt, in absolutem Essigester suspendirt und absolute Blausäure einleitet, so wird aus der frisch filtrirten Essigesterlösung durch sofortiges Einleiten von trockenem Ammoniak ein Salz gefällt, das in wässriger Lösung durch Silbernitrat ausser Cyansilber auch wieder Trisulfimidsilber liefert; denn nach Abfiltriren des Cyansilbers und Eindampfen krystallisirten die charakteristischen langen, dünnen Nadeln des Trisulfimidsalzes aus. Hiermit ist also die Existenz des freien Trisulfimids in indifferenten Lösungen sicher nachgewiesen. Dass auch in dem nach der folgenden Vorschrift primär entstehenden Rückstand (aus Silbersalz und Blausäure) Trisulfimid enthalten ist, geht daraus hervor, dass trocknes Ammoniak, in den Essigesterauszug dieses Rückstandes eingeleitet, ein Ammoniumsalz ergab, aus dem durch Umsetzung mit Silbernitrat ebenfalls Trisulfimidsilber erhalten werden konnte. Dennoch gelang es trotz viel-

facher Abänderung der Bedingungen nicht, aus diesem Blausäurerückstand ohne Vermittelung von Essigester mittels trockenem Ammoniak oder wässrigem Alkali ein Salz des Trisulfimids zu erhalten; vielmehr resultirte neben Schwefelsäure stets Imidosulfamid. Es ist daher wahrscheinlich, dass sich das Trisulfimid nicht als solches in dem erwähnten Trockenrückstand aus Trisulfimidsilber und Blausäure befindet, sondern in Complexbildung mit Cyansilber. So wird sich die Angabe von Holl¹⁾, dass sein ähnlich erhaltenes Product Trisulfimidsilber regenerirte, sicher nur auf ein solches unreines Product, nicht aber auf die daraus in reinem Zustande isolirte, krystallisirte Substanz bezogen haben. Diese Beobachtung hat ihn jedenfalls zu dem unrichtigen Schluss verleitet, das auch das von ihm durch Zersetzen von Trisulfimidsilber mit trockenem Schwefelwasserstoff und mehrfaches Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhaltenes Product Trisulfimid sei. Letzteres ist thatsächlich

Imidosulfamid, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$.

Die Darstellung dieses von Hantzsch und Holl nur in Spuren erhaltenen Körpers konnte durch möglichsten Ausschluss von Wasser, also durch Verwendung möglichst trockner Lösungsmittel erheblich verbessert werden. Auch wurde das Trisulfimidsilber zweckmässig nicht durch trocknen Schwefelwasserstoff, sondern durch absolute Blausäure zersetzt, die zugleich ein gutes Lösungsmittel für das gebildete Imidosulfamid ist; endlich wurde zum Umkrystallisiren statt des Methylalkohols und des von den genannten Autoren empfohlenen Acetons viel vortheilhafter trockner Essigester gewählt.

Da alle angewandten Substanzen peinlichst getrocknet werden mussten (weil sonst das aus dem Trisulfimid gebildete Imidosulfamid weiter zerfällt), so muss zur Erzielung einer nicht ganz minimalen Ausbeute die Blausäure nicht nur über Chlorcalcium, sondern nachträglich noch über Phosphorperoxyd getrocknet und auch der chlorcalciumtrockene Essigester kurz vor dem Gebrauch über Natrium destillirt werden. Ferner sind die folgenden Operationen zum Ausschluss der Luftfeuchtigkeit thunlichst unter einer grossen Exsiccatorglocke vorzunehmen.

Man giesst in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben etwa 15–20 ccm absolute Blausäure, trägt alsdann, mindestens bei etwa -12° 3–5 g scharf getrocknetes und fein pulverisirtes, ganz reines Trisulfimidsilber vorsichtig in kleinen Mengen unter Umschütteln ein, filtrirt nach einigen Minuten schnell in eine Krystallisierschale, wäscht den Niederschlag mit absoluter Blausäure aus und verdunstet die Blausäure im Vacuum. Der krystallinische Rückstand, der gewisse Mengen der inzwischen schon von H. Euler²⁾ beschriebenen Silbercyanwasserstoffsäure enthält, ist vor Luftfeuchtigkeit, die

¹⁾ l. c. 3439.

²⁾ Diese Berichte 36, 1859 [1903].

ihn rasch unter Bildung von Schwefelsäure verflüssigt und zersetzt, sorgfältig zu schützen. Er wird mit absolutem Essigester bei etwa 50° ausgezogen und das Filtrat sofort im Vacuum verdampft: alsdann bleibt ein krystallinischer Rückstand zurück, der meist durch ölige Nebenproducte etwas gelblich erscheint. Diese sehr hygroskopische Masse wird rasch im Exsiccator auf Thon abgepresst, mit einigen Tropfen stark abgekühlten Essigesters auf der Thonplatte gewaschen und noch einmal aus absolutem Essigester umkrystallisirt. Hierdurch entfernt man die Schwefelsäure und die durch sie entstandenen Zersetzungsproducte und erhält so völlig farblose Krystalle, die den von Hantzsch und Holl gestellten Anforderungen entsprechen: sie sind frei von Schwefelsäure, lösen sich vollkommen in absolutem Aether und schmelzen scharf ohne Zersetzung, jedoch nicht schon bei 161°, sondern völlig rein erst bei 168°. Dieser höhere Schmelzpunkt wird aber nur durch Anwendung von ganz reinem Ausgangsmaterial erreicht: denn als nicht ganz reines (chlorhaltiges) Trisulfimid Silber verwandt wurde, entstanden Producte von etwas niedrigerem Schmelzpunkt (161° und 165°) die durch Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht mehr erhöhten.

Zur Analyse wurde das Imidosulfamid durch mehrstündiges Erhitzen auf 150–170° mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre zersetzt, die gebildete Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt und im Filtrat das Ammoniak durch Destilliren mit Alkali bestimmt:

0.0580 g Subst.: 0.1416 g BaSO₄ = 0.0194 g S: das Destillat verbrauchte 9.2 ccm ¹/₁₀ n-HCl = 0.0128 g N.

S₄O₄N₃H₅. Ber. S 36.57, N 24.00.

Gef. » 36.60, » 24.30.

Holl fand einen Schwefelgehalt von 37.42 pCt. und 37.49 pCt.; da ein Product vom Schmp. 161° analysirt wurde und auch zufolge unserer Analysen diese unterhalb 168° schmelzenden Producte etwas mehr Schwefel enthielten als das bei 168° schmelzende, so ist der Mehrgehalt an Schwefel in Holl's Analyse genügend erklärt.

Die Ausbeute ist trotz der verbesserten Darstellungsmethode immer sehr gering. Im günstigsten Falle, aber nur einmal, wurden 5 pCt. vom Gewichte des Trisulfimid Silbers an Imidosulfamid erhalten: meist betrug die Ausbeute aber erheblich weniger und sank auf ein Minimum, sobald die Feuchtigkeit nicht peinlich nach obiger Vorschrift ausgeschlossen worden war.

Spaltungen des Imidosulfamids.

Dass das Imidosulfamid durch Lösen in kaltem Wasser augenblicklich in Amidosulfonsäure und Sulfamid gespalten wird:



wurde bereits dadurch wahrscheinlich gemacht, dass die Leitfähigkeit der wässrigen Lösung des Imidosulfamids fast genau die von Sakurai¹⁾ für Amidosulfonsäure gefundenen Werthe ergab; das zugleich entstan-

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 23, 651.

dese Sulfamid kommt nach Hantzsch und Holl als Nichtelektrolyt für die Leitfähigkeit nicht in Betracht.

v	Imidosulfamid	Amidosulfonsäure
	" bei 25°	" bei 25°
107.2	334.9	335.8
214.4	352.9	333.2
428.8	360.7	361.1
857.6	364.6	365.0.

Genau so verhielt sich auch eine bei 0° aus Imidosulfamid bereitete wässrige Lösung; ihre Leitfähigkeitswerthe stimmten mit den bisher noch nicht bei 0° untersuchten Leitfähigkeitswerthen der Amidosulfonsäure ebenso scharf überein:

v	Imidosulfamid	Amidosulfonsäure
	" bei 0°	" bei 0°
75.7	216.9	215.1
151.4	229.1	228.2
302.8	239.7	239.0
605.6	244.5	244.0
1211.2	246.8	246.5

Somit tritt die Spaltung auch bei 0° ein und zwar momentan; denn auch die im Leitfähigkeitsgefäss dargestellte Lösung ergab sofort nach ihrer Herstellung den Werth für Amidosulfonsäure:

v	Imidosulfamid	Amidosulfonsäure
	"	"
256	238.6	235.2

Die saure Reaction der wässrigen Lösung kann danach nicht dem unveränderten Imidosulfamid, sondern nur der momentan gebildeten Amidosulfonsäure zukommen.

Die Leitfähigkeitswerthe blieben auch bei gewöhnlicher Temperatur fast constant und hatten erst nach 24 Stunden um etwa 1 pCt. zugenommen, jedenfalls in Folge der langsamen weiteren Zersetzung des Sulfamids durch die Wasserstoffionen der Amidosulfonsäure; denn Sulfamid wird bekanntlich in saurer Lösung langsam in Ammoniumsulfat übergeführt. In der That gab die anfangs gegen Baryumchlorid indifferente Lösung nach einiger Zeit eine schwache Ausscheidung von Baryumsulfat.

Auch die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktniedrigung zeigte, dass das Imidosulfamid in wässriger Lösung in Sulfamid und die Ionen der Amidosulfonsäure zerfallen ist, also drei Spaltstücke enthält:

0.0206 g Imidosulfamid in 10 g Wasser ergaben eine Temperaturerniedrigung von 0.055°.

$$\text{Ber. für } \frac{1}{3} \text{ Imidosulfamid } \frac{193}{3} = 64.3. \text{ Gef. } 69.3.$$

Entsprechend der sehr langsamen weiteren Spaltung des Sulfamids durch sehr verdünnte Säuren bei gewöhnlicher Temperatur wurde der Erstarrungspunkt selbst nach 48 Stunden nicht merklich erniedrigt.

Der directe Nachweis von Amidosulfonsäure und Sulfamid in der aus Imidosulfamid erhaltenen wässrigen Lösung gelang erst nach einiger Mühe.

Da sich die Lösung beim Eindampfen auf dem Wasserbade in Schwefelsäure und einen braunen Syrup zersetzte, wurde sie im Vacuum eingedunstet und der Rückstand unter Zusatz von Baryumcarbonat (um die spaltende Wirkung der Säure auf das Sulfamid zu verhindern) wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht. Der in Alkohol unlösliche Theil wurde mit warmem Wasser ausgelaugt, das Baryum mit Schwefelsäure genau gefällt und das Filtrat bei gelinder Wärme eingedunstet. Die zurückbleibende krystallinische Masse schmolz etwas unscharf bei 202°, war also fast reine Amidosulfonsäure, welche bei 205° schmilzt. Der in den Alkohol gegangene Theil wurde, nach dem Abdunsten und Abpressen auf Thon, noch einige Mal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und lieferte alsdann ein Product von demselben Schmp. 82°, den W. Traube für sein noch nicht ganz reines Sulfamid fand.

Entsprechend dem Nachweis, dass Imidosulfamid schon durch Lösen in Wasser in Amidosulfonsäure und Sulfamid gespalten wird, lässt sich eine solche Lösung durch 1 Mol.-Gew. Natron neutralisiren; die Amidosulfonsäure wird hierbei in ihr Natriumsalz übergeführt.

0.0411 g Imidosulfamid, in Wasser gelöst, verbrauchten 2.35 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. Nach obiger Gleichung ber. 0.0228 g Amidosulfonsäure, gef. 0.0229 g.

Kocht man die wässrige Lösung von Imidosulfamid mit überschüssigem Natron, so wird ein Drittel des Gesamtstickstoffs, auf Imidosulfamid bezogen, als Ammoniak entbunden; denn alsdann wird das gleichzeitig entstandene Sulfamid ebenfalls in amidosulfonsaures Salz übergeführt.

1. 0.0434 g Imidosulfamid, mit überschüssiger Natronlauge gekocht, ergaben im Destillat 0.0042 g Ammoniak = 0.0035 g Stickstoff.

2. 0.0320 g Imidosulfamid ergaben 0.0032 g Ammoniak = 0.0026 g Stickstoff.

$S_2O_4N_3H_5$. Ber. $\frac{1}{3}$ N 8.00. Gef. $\frac{1}{3}$ N 8.29, 8.13.

Dass hierbei keine Schwefelsäure entsteht, ging daraus hervor, dass die mit Baryt gekochte Lösung kein Baryumsulfat abgeschieden hatte. In derselben wurde die Amidosulfonsäure in Form ihres Baryumsalzes nachgewiesen und analysirt.

Der Ueberschuss des Baryts wurde durch Kohlensäure entfernt, das Filtrat im Vacuum eingedampft und der deutlich krystallinische Rückstand durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Bombenrohr auf 150–170° zersetzt, gemäss der Gleichung:



Der ungelöste Theil, der das gesammte Baryum als Baryumsulfat enthielt, wurde abfiltrirt und im Filtrat die freie Schwefelsäure und das Ammoniak in üblicher Weise bestimmt:

0.0474 g Salz ergaben:

- a) direct abfiltrirtes Baryumsulfat 0.0328 g: 0.0193 g Ba und 0.0045 g S;
 b) im Filtrat gefälltes Baryumsulfat 0.0329 g: 0.0045 g S.

Ammoniak entsprechend 2.8 cem $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure = 0.0089 g Stickstoff.
 ($\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}$)₂Ba. Ber. Ba 41.04, S 19.70, N 8.60.

Gef. • 40.72, » 19.00, » 8.27.

Imidosulfamid und Ammoniak.

0.0790 g Imidosulfamid, mit Glaspulver fein zerrieben und in eine trockne Ammoniakatmosphäre gebracht, hatten nach zwei Stunden 26.6 cem = 0.0203 g Ammoniak absorbirt.

$\text{S}_2\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_5\cdot 3\text{NH}_3$. Ber. 3NH_3 22.57. Gef. 20.43.

$\text{S}_2\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_5\cdot 2\text{NH}_3$. Ber. 2NH_3 16.27. Gef. 20.43.

War das entstandene Product im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt worden, so ergab die Analyse ein Verhältniss von S:N wie 1:2; es lag also das Monammoniumsalz des Imidosulfamids, $(\text{S}_2\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_4)\cdot\text{NH}_4$, vor.

Die Substanz wurde durch mehrstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre mit concentrirter Salzsäure zersetzt; durch Fällen mit BaCl_2 und nachheriges Kochen mit Natron wurden erhalten:

0.1935 g $\text{BaSO}_4 = 0.0265$ g S und 0.0288 g $\text{NH}_3 = 0.0237$ g N, woraus sich ergibt: S:N = 0.83 : 1.7 oder fast genau 1:2.

Imidosulfamidammonium absorbirt also, ähnlich dem Ammoniumnitrat¹⁾, Ammoniak. Dementsprechend verflüssigt sich auch pulverisirtes Imidosulfamid beim Ueberleiten von trockenem Ammoniak und bleibt als Syrup zurück, der erst beim Reiben mit dem Glasstabe krystallinisch erstarrt. Dieser Rückstand schmilzt bei 117°, giebt als Ammoniumsalz mit Kali Ammoniak und ist unlöslich in Essigester. Ein Product von gleichem Schmelzpunkt wurde erhalten durch Auflösen von Imidosulfamid in wässrigem Ammoniak und Eindunsten der Lösung im Vacuum.

Imidosulfamid und Alkalien.

Während, wie oben nachgewiesen, Imidosulfamid beim Eintragen in Wasser und in Säuren sofort in Amidosulfonsäure und Sulfamid zerfällt, tritt diese Spaltung beim Eintragen in viel überschüssiges Alkali nicht ein. Vielmehr bilden sich alsdann Alkalisalze, die bei Ueberschuss von Alkali ziemlich stabil sind. Diese Salze sind zwar

¹⁾ Raoult, Compt. rend. 76, 261; Kuriloff, Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 137; Divers, Zeitschr. für physikal. Chem. 26, 430.

nicht isolirt worden, ihre Existenz erkennt man aber daran, dass Imidosulfamid, in überschüssigem Alkali gelöst, beim Sieden erst ganz allmählich unter Ammoniakentwicklung zerfällt, während es, erst in Wasser gelöst und dann mit Alkali versetzt, beim Sieden sofort ein Drittel des Gesamtstickstoffes (auf Imidosulfamid bezogen) abgibt, entsprechend dem hierbei rasch stattfindenden Uebergang von Sulfamid in Amidosulfonsäure.

So entwickelten 0.1460 g Imidosulfamid, in concentrirtem Kali gelöst, nach einstündigem Kochen 0.0045 g, nach weiterem einstündigem Kochen noch 0.0025 g Ammoniak, insgesamt also nur 0.0070 g $\text{NH}_3 = 4$ pCt. N, während die Theorie 8 pCt. als ein Drittel des Gesamtstickstoffgehaltes fordert. Als dagegen 0.0564 g Imidosulfamid, nur in reichlich 1 Mol.-Gew. Natron gelöst, einige Zeit stehen gelassen und dann nach weiterem Zusatz von Alkali gekocht wurden, waren bereits nach einer halben Stunde 0.0048 g Ammoniak = 7.10 pCt. überdestillirt, also eine Menge, die den von der Theorie geforderten 8 pCt. Stickstoff bereits nahe kommt.

Imidosulfamid fällt also in alkalischer Lösung schliesslich derselben Spaltung anheim, wie in wässriger; nur mit dem Unterschiede, dass sie bei Anwesenheit von wenig überschüssigem Alkali viel langsamer auftritt und von concentrirterem Alkali nur schwierig zu bewerkstelligen ist.

Jedenfalls wird es aber durch Alkalien nicht zu imidosulfonsaurem Ammonium verseift, wie Mente für das von ihm als Imidosulfamid angesprochene Product angiebt; denn dann müsste die alkalische Lösung beim Kochen zwei Drittel des Gesamtstickstoffes als Ammoniak unter Bildung von imidosulfonsaurem Kalium abgeben, während nach obigen Versuchen nicht mehr als ein Drittel des Gesamtstickstoffs als Ammoniak entwickelt wurde.

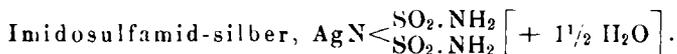
Hiermit stehen auch die Resultate, die durch Bestimmung der Leitfähigkeit des Imidosulfamids in Baryt erhalten wurden, in Einklang. Während die Leitfähigkeit der Lösung des Imidosulfamids in viel überschüssigem Baryt (I) auch nach mehreren Stunden keine Zunahme zeigte, nahm die des Imidosulfamids in nur wenig überschüssigem Baryt (II) allmählich zu, um nach zwei Stunden einen constanten Endwerth zu erreichen; bei Anwendung äquivalenter Mengen Imidosulfamid und Baryt (III) war die Leitfähigkeit bereits nach einer halben Stunde constant.

	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$
	"	"
I v_{16}	391.2	sofort 309.2; nach 1 Stunde 309.2
II v_{512}	464.5	• 384.3; » 2 Stunden 390.4
III v_{512}	464.5	» 184.8; » $\frac{1}{2}$ Stunde 190.9

Dass überhaupt eine Zunahme der Leitfähigkeit stattfindet, obgleich alle Baryumsalze gleichartig dissociirt sind, beruht natürlich

darauf, dass die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions der Amidosulfonsäure grösser sein muss als die des Anions des Imidosulfamids.

Am besten charakterisirt von allen Salzen ist das



Man gewinnt es durch Eintragen von fein gepulvertem Imidosulfamid in einen Brei von überschüssigem Silbercarbonat oder Silberoxyd bei 0°, wobei sich in ersterem Falle Kohlensäure entwickelt. Nach Zusatz von mehr Wasser, Aufsieden und Abfiltriren vom überschüssigen Silbercarbonat resp. Silberoxyd, krystallisirt aus der erkaltenden Lösung das Imidosulfamidsilber mit 1½ Molekülen Krystallwasser in kleinen, wasserklaren Rhomboëdern, die sich im Exsiccator unverändert aufbewahren lassen, beim Stehen an der Luft aber trüben, wohl durch Abscheidung von Silber. Durch Erhitzen im Thermostaten lässt sich das Krystallwasser entfernen.

0.1319 g Sbst. verloren bei 100° 0.0121 g.

Ber. 1½ H₂O 8.73. Gef. 1½ H₂O 9.17.

Zur Silber- und Schwefel-Bestimmung wurde das lufttrockne Salz mit Salzsäure gekocht, das Filtrat vom Chlorsilber einige Zeit mit concentrirter Salzsäure unter Zusatz von Natriumnitrit im Sieden gehalten und dann mit Baryumchlorid gefällt.

0.1554 g Sbst.: 0.0717 g AgCl, 0.2342 g BaSO₄.

S₃O₄N₃H₄Ag + 1½ H₂O. Ber. Ag 34.95, S 20.71.

Gef. » 34.81, » 20.66.

Das Salz entwickelt in der Kälte mit concentrirter Kalilauge kein Ammoniak. In heissem Wasser ist es zwar etwas löslich, relativ leicht löst es sich aber erst in kochendem Wasser, aus dem es beim Erkalten wieder unverändert auskrystallisirt. In trockenem Pyridin ist Imidosulfamidsilber nur schwer löslich; sehr leicht aber in wasserhaltigem Pyridin. Alsdann bleibt beim Verdunsten eine sehr stabile Pyridinverbindung als ein nur schwierig erstarrender Syrup zurück. Durch absoluten Aether wird sie aus der Pyridinlösung in Form sternförmig gruppirter, weisser Büschel gefällt, die erst bei stärkerem Erhitzen Pyridin abgeben.

Das Silbersalz ist als undissociirtes Stickstoffsalz auch in wässriger Lösung stabil gegen Alkali. Während Trisulfimidsilber durch Alkalien in normaler Weise Silberoxyd liefert, wird Imidosulfamidsilber selbst aus siedender Lösung durch Alkalien nicht unter Abscheidung von braunem Silberoxyd zersetzt, sondern als weisse, gelatinöse Masse unverändert gefällt.

Bei der Zersetzung durch Säuren liefert es natürlich die Spaltstücke des Imidosulfamids: Amidosulfonsäure und Sulfamid, und zwar in gleicher Menge, wie der folgende quantitative Versuch erwies:

Das Silbersalz wurde in Wasser suspendirt und unter Kühlung langsam mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt. Nach häufigem Schütteln und längerem Stehen wurde die Lösung durch vielfaches Filtriren vom Chlorsilber befreit und bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum eingedampft, damit eine weitere Zersetzung der durch Hydrolyse aus dem Imidosulfamid gebildeten Zersetzungsproducte (namentlich des Sulfamids) vermieden blieb. Der krystallinische Rückstand, der sich leicht mit saurer Reaction in Wasser löste, liess durch Kali in der Kälte nur Spuren von Ammoniak und ebenso durch Chlorbaryum nur Spuren von Schwefelsäure nachweisen. Wurde dieser Rückstand mit Alkali gekocht, so destillirte so viel Ammoniak über, als einem Drittel des Gesamtstickstoffes (durch Uebergang des Sulfamids in Amidosulfonsäure) entspricht:

0.1535 g Sbst.: 0.0138 g Ammoniak.

$\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$. Ber. $\frac{1}{3}$ N 7.29. Gef. $\frac{1}{3}$ N 7.42.

Die alkalische Lösung wurde angesäuert, mit concentrirter Salzsäure und etwas Natriumnitrit gekocht und die gebildete Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt:

0.1535 g Sbst.: 0.3656 g BaSO_4 .

$\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ Ber. S 33.16. Gef. S 32.64.

Imidosulfamidsilber tritt bei der Darstellung des Trisulfimidsilbers und dessen Gewinnung aus dem syrupösen Silbersalz bisweilen, aber nicht regelmässig, in sehr geringer Menge auf. Wurde es nicht erhalten, so waren dafür andere, ebenfalls schön krystallisirende Silbersalze, aber nur in so kleinen Quantitäten vorhanden, dass sie nicht einmal analysirt werden konnten. Da das Trisulfimidsilber bereits in heissem Wasser, das Imidosulfamidsilber aber nur in siedendem Wasser erheblich löslich ist, so liessen sich die beiden Salze dadurch trennen, dass das rohe Salzgemisch so lange mit warmem Wasser von etwa 70° ausgezogen wurde, bis kein Trisulfimidsilber mehr aus der Lösung auskrystallisirte. Der Rückstand wurde alsdann kurze Zeit mit Wasser gekocht und vom unlöslichen Theile abfiltrirt; aus dem erkaltenden Wasser krystallisirte dann das Imidosulfamidsilber in den bereits oben erwähnten, klaren, rhomboëderartigen Krystallen aus. Aus 150 g Sulfurylchlorid wurden im günstigsten Falle 0.75—1 g Imidosulfamidsilber erhalten.

Zur Identificirung wurde das trockne Salz durch mehrstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre mit conc. Salzsäure auf $150\text{--}170^\circ$ zersetzt und dann das gebildete Chlorsilber, die Schwefelsäure und das Ammoniak in einer Portion bestimmt:

0.2415 g Sbst.: 0.1132 g AgCl , 0.3546 g BaSO_4 und 0.0386 g NH_3 .

$\text{S}_2\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_4\text{Ag} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ag 34.95, S 20.71, N 13.60.

Gef. » 35.28, » 20.12, » 13.17.

Beim Erhitzen im Thermostaten auf etwas über 100° verlor das Salz $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser:

0.1737 g Sbst. ergaben 0.0159 g Gewichtsverlust.

$1\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. H₂O 8.74. Gef. H₂O 9.15.

Eine zweite Modification (?) des Imidosulfamidsilbers wurde einige Male statt des oben beschriebenen, in klaren Rhomboëdern krystallisirenden Silbersalzes, in Form von kleinen, grauen Kryställchen erhalten, die sich zu hahnenkammähnlichen Gebilden vereinigt hatten. Dieses Salz liess sich zwar auch aus siedendem Wasser umkrystallisiren, zersetzte sich aber bei längerem Kochen.

Der Analyse nach war es Imidosulfamidsilber mit zwei Molekülen Wasser; über Phosphorpentoxyd gab es ein Molekül Wasser ab, wobei es rein weiss wurde.

0.2127 g Sbst. verloren 0.0120 g.

1 H₂O. Ber. H₂O 5.66. Gef. H₂O 5.64.

Beim Stehen an feuchter Luft wurde dieses Molekül Wasser wieder aufgenommen, indem zugleich die verschwundene graue Farbe zurückkehrte.

0.2007 g Sbst. nahmen zu 0.0127 g.

Für Aufnahme von 1 H₂O ber. 6.00, gef. 6.33.

Dieses von einem Molekül Wasser befreite Silbersalz entsprach dann noch der Formel $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$; es wurde durch Erhitzen mit conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre zersetzt und dann analysirt.

0.2378 g Sbst.: 0.1151 g AgCl, 0.3680 g BaSO₄. — 0.1497 g Sbst.: 0.0724 g AgCl, 0.2330 g BaSO₄ und 0.0262 g NH₃.

$\text{S}_2\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_4\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Ag 36.00, S 21.33, N 14.00.

Gef. » 36.42, 36.40, » 21.19, 21.31, » 14.43.

Bei 100—105° verlor das graue, lufttrockne Salz $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, wurde hierbei gleichfalls farblos, aber beim Stehen an der Luft nicht wieder grau.

0.0709 g Sbst. verloren 0.0057 g.

Für $1\frac{1}{2}$ H₂O ber. 8.49, gef. 8.04.

Das letzte halbe Molekül Wasser liess sich nicht austreiben, da sich das Salz schon etwas über 105° zersetzte.

Dieses graue, wasserreichere Imidosulfamidsilber verhielt sich gegen Natron ebenso indifferent, wie das vorher beschriebene, farblose Salz, spaltete also kein Silberoxyd ab. Doch schien eine noch aufzuklärende Verschiedenheit darin zu bestehen, dass aus seiner Lösung nicht, wie aus der des vorher beschriebenen Salzes, durch Kochsalz Silberchlorid, sondern nur eine in verdünnten Säuren unverändert lösliche Gelatine gefällt wurde. Diese Eigenschaft hatte das Salz aber nach mehrmonatlichem Stehen über Phosphorpentoxyd verloren. Leider konnte wegen Materialmangels dieses eigenartige Verhalten nicht näher verfolgt bezw. aufgeklärt werden, da nur selten aus dem syrupösen Silbersalze die graue Modification erhalten wurde. Vielleicht war dieses graue Imidosulfamidsilber von einer Verunreinigung begleitet, welche die erwähnten Eigenthümlichkeiten hervorgerufen hatte.

Cyameliidartiges Reactionsproduct: Sulfomeliid.

Diese eigenartige Substanz, die beim Ausschütteln der Reactionsproducte von Sulfurylchlorid und Ammoniak in Ligroïnlösung mit Wasser in Form einer sehr voluminösen Gallerte zurückbleibt, ist kaum völlig rein zu erhalten. Zunächst haftet ihr mechanisch etwas Campher an, der bekanntlich zur Darstellung des Sulfurylchlorids benutzt wird, den man aber durch anhaltendes Auswaschen mit Ligroïn oder Aether entfernen kann. Wichtiger und störender ist, dass die Gelatine stets noch gewisse Mengen Ammonium-Sulfat und -Chlorid hartnäckig zurückhält, bezw. sogar in Folge langsamer, spontaner Spaltung durch Wasser wieder zu erzeugen scheint und sich von ihnen auch durch sorgfältigstes Auswaschen und Decantiren nicht befreien lässt, weil sie sich in dem Maasse, als die Ammoniumsalsze ausgewaschen werden (also die Fällung von Chlorsilber im Filtrat sich verringert), in reinem Wasser langsam auflöst, um in dem salzreicheren Filtrat wieder partiell gefällt zu werden. So gaben zahlreiche Analysen der auf diese Weise behandelten Substanz stets wechselnde und deshalb werthlose Resultate. Im übrigen ist die Gelatine auffallend beständig; sie löst sich leicht schon in verdünnten Säuren und wird durch Alkalien wieder gefällt; in der sauren Lösung ist zwar nach einiger Zeit bereits Schwefelsäure nachzuweisen, jedoch ist selbst nach kurzem Kochen mit concentrirten Mineralsäuren keine völlige Zersetzung eingetreten, da beim Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Ammoniak oder Alkalien meist wieder gewisse Mengen der anscheinend unveränderten Gelatine gefällt werden. Nur im Bombenrohr wird sie durch concentrirte Salzsäure bei 150° völlig und zwar ausschliesslich in Ammoniak und Schwefelsäure gespalten. Aber auch die zahlreichen Analysen der durch Behandlung mit Säuren anscheinend gereinigten Massen zeigten nur, dass selbst durch derartige eingreifende Operationen die Gelatine nicht rein zu erhalten war. Ebenso ungünstig verliefen, die mit grosser Sorgfalt Monate lang unternommenen und in ihrem Verlaufe von Zeit zu Zeit controllirten Versuche, die Gelatine durch Dialyse von den Salzen und anderen krystallisirenden Begleitern zu trennen. Als nach mehrwöchentlicher Dialyse der Inhalt der Pergamenthülse keine Chlorreaction mehr gab, war zugleich die Gelatine verschwunden und in Lösung gegangen. Allein vielfach abgeänderte Versuche, aus den dialysirten und den zurückgebliebenen Flüssigkeiten durch Eindunsten oder Ueberführung in Silbersalze, reinere Producte zu erhalten, waren zufolge zahlreicher Analysen ebenfalls erfolglos.

Bessere Resultate wurden erst in Folge der unerwarteten und eigenthümlichen Beobachtung erhalten, dass durch directes Abdestilliren des Ligroïns aus der Reactionsmasse (Sulfurylchlorid in Ligroïn und Ammoniak), also ohne vorherigen Zusatz von Wasser, zugleich mit dem Ligroïn auch diejenigen Nebenproducte entfernt werden, die beim Auflösen in Wasser Schwefelsäure bezw. Ammonium-Sulfat und -Sulfit liefern. Danach wurde also von nun an diese Ligroïnlösung stets so lange erhitzt, bis das Destillat beim Schütteln mit einer Chlorbaryumlösung keine Trübung mehr hervorrief. Werden dann die etwa noch vorhandenen Spuren von Campher durch Aether

oder Lignoïn entfernt und jetzt erst Wasser hinzugefügt, so erhält man nach dem Abdestilliren, Auswaschen und Abpressen wenigstens eine schwefelsäurefreie, aber doch stets noch salmiakhaltige Masse. Diese liess sich zwar wegen ihres oben angeführten Verhaltens nicht völlig vom Salmiak befreien, konnte aber doch nachgewiesen werden als ein

Ammoniumsalz des *aci*-Sulfomelids, $(\text{NSO} \cdot \text{ONH}_4)_3$.

Man erhält nämlich folgendermaassen ein Product, das nach Abzug des Salmiaks der obigen Formel entspricht: Die Reactionsmasse aus Ammoniak und Sulfurylchlorid wird, nachdem die grösste Menge des Lignoïns durch Destillation auf dem Wasserbade entfernt ist, mit so viel Wasser versetzt, dass sich beim Erwärmen auf $60-70^\circ$ die Gallerte grösstentheils löst; alsdann wird die noch heisse Lösung im Scheidetrichter von dem noch vorhandenen Lignoïn getrennt, filtrirt und einige Zeit bei 0° stehen gelassen. Hierbei scheidet sich das durch die Lösung gereinigte Ammoniumsalz grösstentheils wieder als flockige Masse aus, es wird abfiltrirt, einige Male mit kaltem Wasser gewaschen, auf Thon abgepresst und im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die so erhaltene amorphe Masse wurde, da sie stets chlor- bzw. salmiakhaltig war, nach zwei Methoden analysirt: 1. In einer gewogenen Menge wurde das Chlor in der üblichen Art bestimmt und daraus der Gehalt an Ammoniumchlorid berechnet. In einem anderen Theile wurde alsdann durch Einschliessen im Bomberohr mit concentrirter Salzsäure auf die bereits mehrfach erwähnte Weise der Schwefel und der Gesamtstickstoff bestimmt und von Letzterem die oben gefundene Menge, als dem der Gallerte beigemengten Ammoniumchlorid entstammend, in Abzug gebracht. Zwei Substanzmengen von verschiedener Herkunft ergaben alsdann eine Verunreinigung von 14.72 bzw. 17.53 pCt. Salmiak und nach Abzug dieser Menge:

1. in 0.2155 g: 0.5145 g BaSO_4 und 0.0614 g N,
 2. » 0.2784 »: 0.6598 » BaSO_4 » 0.0905 » N.
- $(\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_4)_3$. Ber. S 33.33, N 29.16.
Gef. » 32.71, 32.50, » 28.49, 28.52.

2. Die ebenfalls jedes Mal nach obiger Vorschrift frisch bereiteten Substanzmengen wurden nach Zusatz von Silbernitrat mit rauchender Salpetersäure zersetzt, die Säure auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und nach dem Abfiltriren des Silberchlorids die Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt. Aus dem Chlorgehalt wurde die Menge des der Gallerte beigemengten Ammoniumchlorids berechnet: wurde diese in Abzug gebracht, so stimmten die so erhaltenen Schwefelmengen mit der obigen Formel ebenfalls genügend überein.

$(\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_4)_3$. Ber. S 33.33. Gef. S 32.91, 32.73, 32.29.

Der geringe Fehlbetrag an Schwefel und Stickstoff ist jedenfalls im wesentlichen auf die Hygroskopicität der amorphen Substanz zurückzuführen,

die nicht durch Erwärmen getrocknet werden kann, da sie hierbei leicht etwas Ammoniak verliert.

Immerhin würden diese Analysen der noch salmiakhaltigen Substanz nicht für den sicheren Nachweis der obigen Formel genügen. Ein solcher konnte aber geliefert werden durch Ueberführung dieses Salzes in ein salmiakfreies Salz von analoger Zusammensetzung, nämlich in

aci-Sulfomelid-Baryum, $(S_3N_3O_6)_2Ba_3 [+ 5H_2O]$.

Die auf oben beschriebene Weise gereinigte Gallerte wurde durch anhaltendes Digeriren mit warmem Wasser in Lösung gebracht, alsdann mit Ammoniak versetzt und mit überschüssigem Baryumchlorid gefällt; der gallertartige Niederschlag wurde nach dem Absetzen abfiltrirt und so lange mit Wasser gewaschen, bis Silbernitrat im Waschwasser keinen Niederschlag mehr hervorrief; dann wurde die Masse abgepresst, bei 105° getrocknet und durch 10-stündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf etwa 150° im Bombenrohr zersetzt.

Dieses Salz zeigte alsdann einmal genau die Zusammensetzung des wasserfreien Sulfomelid-Baryums.

0.1753 g ergaben: a) direct abfiltrirtes $BaSO_4$ 0.1367 g = 0.0805 g Ba und 0.0187 g S, b) im Filtrat gefälltes $BaSO_4$ 0.1361 g = 0.0186 g S. — Ammoniak entsprechend 11.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0.0164 g N.

$S_6O_{12}N_6Ba_3$. Ber. Ba 46.80, S 21.71, N 9.48.
Gef. » 46.45, » 21.29, » 9.35.

Verschiedene andere, anscheinend ebenso bereitete Salze stimmten aber sehr genau auf die Formel $(S_3O_6N_3)_2Ba_3 + 5H_2O$.

1. 0.2314 g ergaben: a) direct abfiltrirtes $BaSO_4$ 0.1677 g = 0.0987 g Ba und 0.0230 g S, b) im Filtrat gefälltes $BaSO_4$ 0.1669 g = 0.0229 g S. — Ammoniak entsprechend 14.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0.0202 g N.

2. 0.1734 g ergaben: a) direct abfiltrirtes $BaSO_4$ 0.1255 g = 0.0739 g Ba und 0.0172 g S, b) im Filtrat gefälltes $BaSO_4$ 0.1244 g = 0.0170 g S. — $S_6O_{12}N_6Ba_3 + 5H_2O$. Ber. Ba 42.93, S 20.00, N 8.74.
Gef. » 42.65, 42.62, » 19.84, 19.72, » 8.72.

Durch Erhitzen auf 105° liess sich das Wasser nicht entfernen; bei höherer Temperatur zersetzte sich das Salz unter Gewichtszunahme und Bildung von Baryumsulfat; es wurde dann nach dem Aufschlänmen mit Wasser durch Zusatz von Säuren nicht mehr vollständig gelöst.

Eine Reihe von anderen Proben des Sulfomelid-Baryums ergaben statt 42.93 pCt. Baryum nur 41.60 pCt., 40.37 pCt., 40.44 pCt., 40.30 pCt., 40.09 pCt. Ba, dafür statt 20.00 pCt. Schwefel etwas mehr, nämlich 20.13 pCt., 20.86 pCt., 21.06 pCt., 21.25 pCt., 21.47 pCt. S.

Die Producte sind wahrscheinlich aus dem Tribaryum-Sulfomelid dadurch hervorgegangen, dass beim längeren Auswaschen in Folge von Hydrolyse gewisse Mengen von Barythydrat gebildet und entfernt

werden, sodass das rückständige Salz Baryt-ärmer und Schwefelreicher geworden sein, also gewisse Mengen des Dibaryumsalzes, $(S_3O_6N_3)BaH$, enthalten haben wird. Dass das Tribaryumsalz durch Wasser etwas hydrolysiert wird, darauf deutet auch die alkalische Reaction des feuchten Salzes hin. *aci*-Sulfomelid-Baryum wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt, im Gegensatz zum Ammoniumsalz, das hierbei unter Abgabe von Ammoniak in eine sauer reagierende Flüssigkeit übergeht, die, wohl in Folge von Autokatalyse, Schwefelsäurereaction zeigt. Kalilauge greift es auch beim Kochen nicht an, Ammoniak, das als Verunreinigung hätte vorhanden sein können, wurde hierbei nicht einmal in Spuren frei. In starken Säuren, nicht aber in Essigsäure, ist Sulfomelidbaryum leicht und vollständig löslich. Diese Lösung enthält zweifellos freies Sulfomelid, denn sie regeneriert wieder beim Neutralisiren das ursprüngliche Product; beim Stehen trübt sie sich bald unter Bildung von Baryumsulfat.

Reactionsproducte, die anscheinend nicht ionisirbares Chlor enthalten, wurden bei den Versuchen beobachtet, die Gelatine in ein Silbersalz überzuführen, bzw. sie vermittels dieses Silbersalzes zu reinigen. Bei der Dialyse der Gallerte entstand z. B. nach Entfernung des Salmiaks eine Lösung, aus der durch Silbernitrat ein Silbersalz gefällt wurde, das sich in verdünnter Salpetersäure klar löste, aber dennoch nach totaler Zersetzung mittels rauchender Salpetersäure stets einen Rückstand von Silberchlorid ergab. Die Menge dieses in den Silberniederschlag gegangenen Chlors war sehr wechselnd. Einmal wurden fast 10 pCt. Chlor und in derselben Substanzprobe Silber und Schwefel in solchen Mengen erhalten, dass die Zusammensetzung fast genau der einfachen Formel SO_2NAg_3Cl entsprach.

0.1782 g Silbersalz (in verdünnter Salpetersäure löslich) ergab nach der Zersetzung mit rauchender Salpetersäure:

- a) direct abfiltrirtes $AgCl$ 0.0751 g = 0.0565 g Ag und 0.0186 g Cl,
- b) aus dem Filtrat gefälltes $AgCl$ 0.0792 g = 0.0596 g Ag,
- » » » » $BaSO_4$ 0.1300 » = 0.0175 » S.

SO_2NClAg_3 . Ber. Ag 65.55, S 9.71, Cl 10.62.

Gef. » 65.17, » 9.81, » 10.44.

Danach könnte der Niederschlag als eine Verbindung von *aci*-Sulfomelidsilber mit Chlorsilber, $S_3O_6N_3Ag_3, 3AgCl$, erscheinen. Doch wurde eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung nicht wieder erhalten. Allein es ist überhaupt fraglich, ob hier wirkliche Verbindungen mit nicht ionisirbarem Chlor vorliegen. Denn die Verhältnisse sind hier anscheinend ähnlich, wie bei colloidalen Lösungen von Ferri- und Aluminium-Hydrat, die nach Desch und Hantzsch¹⁾ ebenfalls durch Dialyse nicht entfernbares und durch Silbernitrat in der Kälte nicht fällbares Chlor enthalten. Da nun soeben²⁾ von R. Ruer gezeigt worden ist, dass die Nichtfällbarkeit des Chlors in solchen Lösungen auf einer specifischen Wirkung der colloidalen Hydroxyde beruht,

¹⁾ Ann. d. Chem. 323, 28.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 43, 85.

durch die das gebildete Chlorsilber ebenfalls colloïdal in Lösung gelalten wird, so dürften auch die hier beobachteten Erscheinungen wohl ähnlich zu deuten sein, zumal hier die amorphen Sulfomelidsalze als Schutzcolloïde wirken könnten.

Cyamelid aus Carbonylchlorid und Ammoniak.

Aus Carbonylchlorid und Ammoniak soll nach einer älteren Angabe Bouchardat's¹⁾ bei directem Zusammentreffen in Gasform, also ohne flüssiges Verdünnungsmittel, unter anderen Melanurensäure entstehen, was jedoch weder durch nähere Charakterisirung, noch durch Analysen belegt wird. Es ist jedoch mindestens höchst wahrscheinlich, dass diese angebliche Melanurensäure thatsächlich das ihr durch amorphe Beschaffenheit und minimale Löslichkeit äusserlich sehr ähnliche Cyamelid gewesen ist, wie aus Folgendem hervorgeht: In eine Ligroïnlösung von Carbonylchlorid wurde trocknes Ammoniak unter guter Kühlung mit Eiswasser und fortwährendem Schütteln eingeleitet, wobei die Reaction schon äusserlich ebenso verlief, wie bei Anwendung von Sulfurylchlorid. Nachdem die Lösung mit Ammoniak gesättigt war, wurde Wasser hinzugefügt, wodurch eine dem Sulfomelid äusserlich ganz ähnliche Gelatine zurückblieb. Im Filtrat konnten Harnstoff und Cyanursäure nachgewiesen werden. Die Gallerte selbst erwies sich nach dem Auswaschen und mehrfachem Auskochen mit Wasser bis zur völligen Entfernung der Chloride als Cyamelid; denn die so gereinigte Masse löste sich nach dem Abpressen auf Thon in concentrirter Schwefelsäure auf und fiel nach vorsichtigem Zusatz von Wasser wieder aus; beim Erhitzen entwickelte sie den charakteristischen Geruch nach Cyansäure; das hierbei entstehende Sublimat gab sich durch alle charakteristische Reactionen als Cyanursäure zu erkennen.

Zur Analyse wurde die bei 105^o bis zur Gewichtconstanz getrocknete Masse durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt und der Stickstoff durch Destillation mit Kali als Ammoniak bestimmt.

0.1968 g ergaben im Destillat 0.0772 g NH₃ = 0.0636 g N.

C₃O₃N₃H₃. Ber. N 32.56. Gef. N 32.32.

Melanurensäure konnte unter diesen Bedingungen nicht aufgefunden werden; die Angabe ihrer Bildung aus Carbonylchlorid und Ammoniak beruht danach wohl auf einem Irrthum.

Die mit Ligroïn flüchtigen Producte der Reaction zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak konnten wegen ihrer geringen Menge und grossen Veränderlichkeit nur im allgemeinen charakterisirt werden. Sie erscheinen beim Abdestilliren des Ligroïns als bald krystallinische,

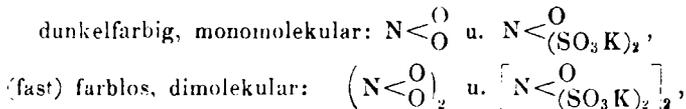
¹⁾ Ann. d. Chem. 154, 354.

bald syrupöse Anflüge, sind meist farblos, manchmal auch gelb, in Wasser überaus löslich, verflüchtigen sich im Exsiccator langsam, geben mit Natron Ammoniak, mit Säuren Schwefeldioxyd und ein der Cyansäure ähnlich riechendes Gas (monomolekulares Sulfimid?); mit Baryumchlorid liefern sie Gemische von Baryumsulfat und Baryumsulfid und mit Silbernitrat eine voluminöse Fällung, die bald Silbersulfid abscheidet. Auch aus Carbonylchlorid und Ammoniak werden ähnliche Producte, aber in noch geringerer Menge erhalten, unter denen Ammoniumcyanat vorhanden ist — sodass auch in den analogen Producten aus Sulfurylchlorid das dem Cyanat entsprechende *aci*-Sulfimid-Ammonium, $N \cdot S \cdot O \cdot NH_4$, wenigstens neben anderen Stoffen, enthalten sein könnte.

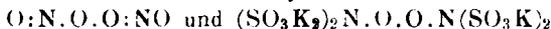
184. A. Hantzsch: Zur Constitution einiger Stickstoffsulfonsäuren.

(Eingegangen am 18. Februar 1905.)

Vor einiger Zeit hat T. Haga¹⁾ die von mir und W. Semple²⁾ als Stickoxyd-disulfonsaure Salze erkannten sogen. Sulfazilate Frémy's nochmals untersucht und mit Divers³⁾ zwar nicht eine principiell abweichende Auffassung vertreten, aber doch speciellere Structurformeln für diese Salze aufgestellt. W. Semple und ich haben die von uns nachgewiesene Parallele dieser Salze mit dem Stickstoffperoxyd, also das Auftreten beider Verbindungen in einem intensiv farbigen monomolekularen Zustand und einem (fast) farblosen dimolekularen Zustand durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht:



während Haga und Divers die dimolekularen Formeln in die speciellen Structurformeln eines Peroxyds bezw. Peroxims auflösen:



und Divers sogar die monomolekulare Verbindung NO_2 als $O:N \cdot O$ mit einem einwerthigen Sauerstoffatom formulirt.

Weil diese Auffassung sehr bestimmt geäußert worden ist, möchte ich demgegenüber darauf hinweisen, dass es sich bei derartigen speciellen Structurformeln so vielfach discutiirter und einfacher anorgani-

¹⁾ Proc. chem. Soc. 19, 281.

²⁾ Diese Berichte 28, 2744 [1885].

³⁾ Proc. chem. Soc. 19, 283.