

$C_6H_4J_2$ .	Ber. J 76.94.	Gef. J 76.76.
$C_6H_4J_2Cl_4$ .	Ber. Cl 30.07.	Gef. Cl 28.11.
$C_6H_4J_2O_4$ .	Ber. O 16.25.	Gef. O 15.98.

Auf Grund dieser Befunde ist es außer Zweifel, daß eine Spaltung des Diphenyls eintritt, sobald man bei dieser Art der Jodierung eine Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.5 verwendet.

### 3. Versuch. Jodierung des Diphenyls mit freiem Jod statt mit Jodschwefel.

Werden 6 g Diphenyl, 5 g Jod, 80 g Benzin und 80 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.5 unter denselben Bedingungen wie beim ersten und zweiten Versuch bearbeitet, so tritt ebenfalls Spaltung des Diphenyls ein; man erhält aber dabei von vornherein ein reineres, schwefelfreies *p*-Dijodbenzol, das nach der Reinigung über das Jodidchlorid oder die Jodoverbindung, wenn es aus Alkohol umkristallisiert wird, den Schmelzpunkt von 130° zeigt.

$C_6H_4J_2Cl_4$ .	Ber. Cl 30.07.	Gef. Cl 29.72.
$C_6H_4J_2O_4$ .	Ber. O 16.25.	Gef. O 15.94.

Dieses interessante Resultat veranlaßt uns, die Jodierungsversuche mit berechneten Mengen freien Jods in Gegenwart von Salpetersäure von verschiedener Konzentration fortzusetzen.

Freiburg i. B., den 7. Oktober 1909.

### 559. Fritz Ephraim und Franz Michel: Über die Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak.

(Eingegangen am 4. Oktober 1909.)

Regnault<sup>1)</sup> ließ Ammoniakgas auf Sulfurylchlorid einwirken, welches in indifferenten Lösungsmitteln gelöst war. Die eintretende energische Reaktion verlief seiner Meinung nach im Sinne der Gleichung  $SO_2Cl_2 + 4NH_3 = SO_2(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$ , also unter Bildung des Diamids der Schwefelsäure, des sog. Sulfamids. Das Sulfamid zu isolieren, gelang Regnault nicht, da er es auf keine Weise vom beigemischten Ammoniumchlorid zu trennen vermochte. Fünfzig Jahre später versuchte Mentz<sup>2)</sup> die Darstellung dieser verhältnismäßig so einfachen Substanz von neuem, indem er Sulfurylchlorid mit Ammoniumcarbamat zur Reaktion brachte; bei mehr als 50 Versuchen glaubte er zweimal Sulfamid erhalten zu haben, während in den meisten Fällen

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [2] **69**, 170 [1838]. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **248**, 267 [1888].

andere Produkte entstanden. Die Bedingungen, unter welchen sich das Sulfamid gebildet hatte, konnte er nicht definieren, und keinem späteren Forscher ist die Darstellung nach Mentess Methode geglückt. Erst 1892 gelang die Darstellung dieses einfachen Körpers. Traube<sup>1)</sup> unterwarf die bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Ammoniak entstehenden Produkte einem komplizierten Reinigungsverfahren und machte die grundlegende Beobachtung, daß Sulfamid Metallsalze zu bilden vermag, die in neutraler Flüssigkeit unlöslich, in saurer (z. T. auch in alkalischer) dagegen löslich sind. So schied er das Sulfamid in Form seiner Salze ab, die er dann durch Zersetzung in reines Sulfamid verwandelte. Schon bei dieser Untersuchung fand Traube, daß Sulfamid durchaus nicht das einzige Umsetzungsprodukt zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak bildet. Vielmehr erhielt er auch Salze einer von ihm als Sulfimid,  $\text{SO}_2:\text{NH}$ , aufgefaßten Säure, deren Entstehung man nach der Reaktion  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3 = \text{SO}_2:\text{NH} + 2\text{HCl}$  vermuten konnte, und außerdem beobachtete er klebrige Nebenprodukte, welche die Reinigung seiner Salze erschwerten.

Einen sehr großen Fortschritt in der Kenntnis dieser Verbindungen bilden die Arbeiten von Hantzsch und Holl<sup>2)</sup>, sowie von Hantzsch und Stuer<sup>3)</sup> in mehrfacher Beziehung. Erstens gelang erst ihnen die völlige Reindarstellung des Sulfamids, zweitens erkannten sie, daß den Salzen des Sulfamids die dreifache Molekularformel zukommt. Sie verwiesen nachdrücklich auf die Parallelität der CO- und  $\text{SO}_2$ -Verbindungen: Harnstoff-Sulfamid, Cyanursäure-Trisulfimid und fanden unter den Produkten der Reaktion auch das Ammoniumsalz einer dem Trisulfimid isomeren Säure, welche sie, analog dem Cyamelid, als Sulfomelid bezeichneten. Ferner stellten sie die wichtige Tatsache fest, daß freies [Tri]-Sulfimid in festem Zustande nicht darstellbar zu sein scheint, sondern daß statt dessen das Analogon des Biurets, das Imidosulfamid,  $\text{NH} \begin{matrix} \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$  entsteht. Schließlich beobachteten sie die Existenz einiger anderer Produkte, welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf Sulfurylchlorid entstehen, die sie aber nicht näher untersuchten.

Diese Untersuchungen sind außerordentlich mühsam und zeitraubend, weil die Ausbeute eine minimale ist. So beträgt diejenige an freiem Imidosulfamid in besonders günstigen Fällen 0.05 % des angewandten Sulfurylchlorids nach einer Arbeit, die überhaupt nur bei peinlichem Ausschluß von Wasser zum Ziele führt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **25**, 2472 [1892]; **26**, 610 [1893].

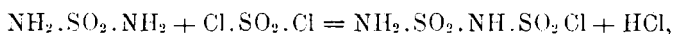
<sup>2)</sup> Hantzsch und Holl, diese Berichte **34**, 3430 [1901].

<sup>3)</sup> Hantzsch und Stuer, diese Berichte **38**, 1022 [1905].

Eine gründliche Untersuchung der bei der Reaktion von Ammoniak auf Sulfurylchlorid entstehenden Produkte war, eben wegen dieser Unzugänglichkeit, bisher nicht möglich. Für das Sulfamid selbst haben zwar Divers und Ogawa<sup>1)</sup> noch eine andre Darstellungsmethode gegeben, bestehend in der Zersetzung von Ammoniumamidosulfid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_4$ , aber auch diese ist in ihrer Ausführung durchaus nicht einfach.

Auffällig war uns nun, daß zwar alle Autoren die höchst mangelhaften Ausbeuten hervorheben, daß jedoch nicht erwähnt wird, welches eigentlich die Hauptprodukte der Reaktion sind. Wird die schlechte Ausbeute vielleicht nur durch die während der Verarbeitung stattfindende Zersetzung verursacht? Nach unseren Erfahrungen dürfte dies nicht der Fall sein.

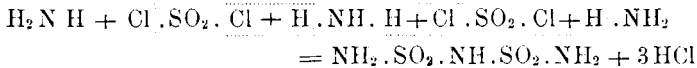
Der Grund für den komplizierten Verlauf bei dem Traube-Hantzschschen Verfahren, bei welchem also Ammoniak in verdünntes Sulfurylchlorid eingeleitet wird, sehen wir in etwas anderem: nämlich in der weiteren Einwirkung des anfangs im Überschuß vorhandenen Sulfurylchlorids. Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Reaktion zwischen Chlorsulfosäure und Ammoniak,  $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl} + \text{NH}_3 = \text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 + \text{HCl}$ , nicht bei der Bildung von Amidosulfosäure stehen bleibt, sondern daß diese mit noch vorhandener Chlorsulfosäure augenblicklich nach der Gleichung  $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H} + \text{Cl} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H} = \text{NH}(\text{SO}_3 \cdot \text{H})_2 + \text{HCl}$  weiterreagiert. Ebenso wird primär entstandenes Sulfamid voraussichtlich weiterreagieren nach der Gleichung



welches Chlorid dann durch Ammoniak amidiert und in Imidosulfamid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ , übergeführt werden muß. Natürlich kann sich nunmehr das Spiel wiederholen, es kann abermals Sulfurylchlorid eintreten, wodurch noch längere Ketten entstehen; auch die Bildung von Ringschlüssen (Trisulfimid!) ist hierbei leicht verständlich. Die Reaktion sollte daher einen anderen Verlauf nehmen, wenn man nicht wie bisher Ammoniak auf Sulfurylchlorid, sondern umgekehrt Sulfurylchlorid auf Ammoniak einwirken ließ, so daß letzteres stets im Überschuß vorhanden war. In der Tat zeigte es sich, daß bei dieser Arbeitsweise ganz andere Produkte erhalten wurden. Das von früheren Forschern beobachtete gallertartige Produkt, das die Reinigung so sehr erschwerte, fehlte fast vollkommen, die Ausbeuten waren sehr reichlich, aber — und dies ist nun für die Beurteilung der Reaktion von großem Interesse — es entstand weder Sulfamid, noch Sulfimid in irgend erheblichen Mengen, sondern fast

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. **77**, 324 [1900].

ausschließlich Produkte, welche erst sekundär durch Spaltung Sulfamid zu liefern vermochten. Im Folgenden werden drei Versuchsserien beschrieben werden. In der einen, in welcher am besten für steten Überschuß von Ammoniak gesorgt war, wurde ganz überwiegend Imidosulfamid erhalten. Die Reaktion war also nach der Gleichung:

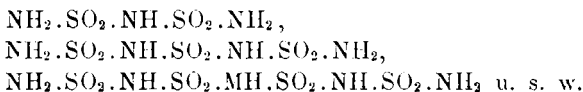


verlaufen. Bei den beiden anderen, in welchen die Versuchsbedingungen etwas abgeändert waren, scheinen durch weitere Verkettung noch längere Ketten entstanden zu sein, und zwar scheint die Kette



besonders bevorzugt zu sein.

Die Substanzen wurden in Form ihrer Silbersalze isoliert. Es ist schwierig, Garantie für die völlige Reinheit der Produkte zu haben, da sie amorph sind. Obwohl bereits Hantzsch darauf hingewiesen hat, daß eine Reinigung durch fraktionierte Fällung schwer durchführbar ist, ergab eine weitgehende Fraktionierung und Analyse aller erhaltenen Fällungen wertvolle Aufschlüsse über die Natur der Verbindungen. So wurden in dem vorerwähnten Falle, in welchem fast reines Imidosulfamid erhalten war, neun Fraktionen des Silbersalzes dargestellt und analysiert, von denen nur die ersten beiden ein Atomverhältnis zwischen Schwefel und Stickstoff aufwiesen, das von dem für Imidosulfamid erforderlichen wesentlich abwich, während die letzten sieben das für Imidosulfamid berechnete Verhältnis zeigten. Dies wäre kaum der Fall gewesen wäre, wenn ein Gemisch vorgelegen hätte. In den beiden anderen Fällen, in welchen vielleicht längere Ketten entstanden waren, hatten die verschiedenen Fraktionen nicht die gleiche Zusammensetzung. Hier lagen also jedenfalls Gemische vor, und zwar solche verschieden langer Ketten, also z. B. von:

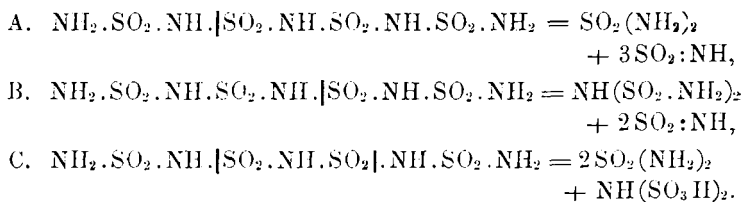


Ist man denn aber überhaupt berechtigt, derartige Ketten anzunehmen? Vielleicht lassen sich die Fällungen auch als Gemische einfacherer Substanzen denken? Dies scheint aus folgenden Gründen nicht der Fall zu sein:

Nehmen wir als Beispiel eine Silbersalz-Fällung, deren Zusammensetzung sich durch die Formel



wiedergeben läßt. Solche Fällungen wurden vielfach erhalten. Verschiedene Möglichkeiten von Gemischen lassen sich denken, welche Schwefel und Stickstoff in gleichem Verhältnis enthalten. So könnte z. B. eine Mischung von einem Mol. Sulfamid und einem Mol. Tri-sulfimid vorliegen (A); oder man kann sich den Körper in Imidosulfamid und Sulfimid oder Amidosulfosäure zerlegt denken (B); oder man könnte schließlich ein Gemisch von zwei Mol. Sulfamid und einem Mol. Imidodisulfosäure herauskonstruieren (C):



Daß das Vorliegen derartiger Gemische ausgeschlossen ist, ergibt sich aus Folgendem:

1. Sulfimidsilber kann in dem Silbersalz nicht enthalten sein, denn es läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren. Das vorliegende Salz ist aber in heißem Wasser so gut wie unlöslich, bei andauerndem Kochen tritt vielmehr etwas Zersetzung ein. Die Fälle A. und B. sind somit ausgeschlossen, ebenso wie der Fall C., denn imidosulfosaures Silber löst sich bereits in kaltem Wasser leicht.

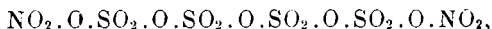
2. Die Menge des Krystallwassers in dem Niederschlage ist sehr groß; nach den bisherigen Angaben der Literatur enthalten aber die in Frage kommenden Spaltungsprodukte kein oder wenig Krystallwasser.

3. Die Menge des in der Substanz vorhandenen Silbers ist größer, als sie im Maximum in den Silbersalzen der Zerlegungsprodukte sein könnte. Sulfamid und (Tri)sulfimid binden im Höchstfalle an jedes Stickstoffatom ein Silberatom, im angeführten Beispiel sind aber auf 5 Stickstoffatome 6 Silberatome vorhanden, was aus den Analysenzahlen scharf ersichtlich ist.

4. Es gelang, ein Lösungsmittel zu finden, aus welchem man das Silbersalz fraktioniert umkrystallisieren konnte. Hierbei verlor es, da es in der Wärme krystallisierte, Krystallwasser, aber das Verhältnis Ag:SO<sub>2</sub>:N blieb wie vorher.

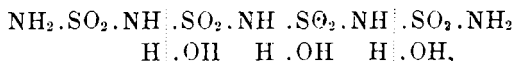
5. Bei einem Verfahren, bei welchem vorherige Spaltung nicht ausgeschlossen war, wurde ein ausgezeichnet krystallisiertes Pyridinsalz des Imidosulfamids, NH<sub>2</sub>·SO<sub>2</sub>·NH·SO<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>, gewonnen. Dies beweist zum mindesten doch das Vorkommen längerer Ketten als Sulfamid.

6. Analogien zu derartigen Kettenformeln sind nicht unbekannt; so beschreibt Pictet<sup>1)</sup> eine Verbindung



welche in ganz ähnlicher Weise die Radikale  $-\text{SO}_2-$  durch Sauerstoff gebunden enthält, wie sie in der Imidoformel durch Imidogruppen gebunden angenommen werden.

Diese Tatsachen machen es zweifellos, daß bei der Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak Gebilde entstehen, welche längere Ketten enthalten als Sulfamid. Die im experimentellen Teil hervorgehobene Konstanz der Resultate macht es auch wahrscheinlich, daß speziell eine Kette mit vier  $\text{SO}_2$ -Resten besonders begünstigt ist, doch wollen wir dies noch nicht als bewiesen betrachten, sondern wir halten es auch für möglich, daß ein Anschuß, welcher scheinbar eine Viererkette repräsentiert, in Wirklichkeit ein Gemisch längerer und kürzerer Ketten ist. Es scheint uns aber als ein wichtiges Ergebnis, daß überhaupt das Vorkommen längerer Ketten bei der Reaktion beobachtet wurde, denn hieraus erklärt sich wenigstens teilweise die schlechte Ausbeute an Sulfamid. Das Sulfamid entsteht dann nämlich erst sekundär durch Verseifung:



wobei bei vorliegendem Beispiel allein 75 % unter Bildung von Amidosulfosäure verloren gehen, bei längeren Ketten natürlich noch mehr.

Eine Tatsache scheint jedoch mit dieser Kettenformel in Widerspruch zu stehen: Hantzsch und Stuer beobachteten nämlich, daß sich Imidosulfamid in saurer und neutraler Lösung äußerst rasch in Sulfamid und Amidosulfosäure spaltet:



Längere Ketten sollten jedenfalls ein ähnliches Verhalten zeigen. Aber in mehreren Fällen, in welchen die Lösung beträchtlich lange sauer erhalten wurde, zerlegten sich die Ketten nicht. Demnächst mitzuteilende Versuche ergaben nun, daß in der Tat Imidosulfamid in kalter, saurer Lösung gar nicht so unbeständig zu sein scheint, wie Hantzsch und Stuer vermuten.

Diese Forscher isolierten nur ein Monosilbersalz des Imidosulfamids. Durch Behandeln des Imidosulfamids mit gasförmigem Ammoniak erhielten sie zwar ein Di- bis Triammoniumsalz, das aber leicht wieder sehr viel Ammoniak verlor. Wir konnten nun feststellen, daß Imidosulfamid sicher eine dreibasische Säure ist, und daß

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [4] 3, 1114 [1908].

ein Trisilbersalz sehr leicht entsteht. Dagegen erhielten wir von dem Hantzschschen Monosilbersalz ein schön krystallisiertes Pyridin-Additionsprodukt,  $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{Ag} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . In der Verbindung  $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$  lassen sich sämtliche Wasserstoffatome durch Silber ersetzen, aber auch ein saures Salz mit nur sechs Silberatomen wurde erhalten.

Sehr auffallend ist der zuweilen enorm hohe, aber ganz unregelmäßige Wassergehalt der von uns erhaltenen Silbersalze. Diese amorphen Salze verhalten sich in mancher Beziehung wie gewisse kolloide Metallhydroxyde, deren Wassergehalt nur adsorbiert ist. Selbst in geschlossenen Gefäßen und bei niedriger Temperatur wird ein Teil desselben abgegeben, die letzten Anteile entweichen beim Erhitzen jedoch nur schwierig und meist unter teilweiser Zersetzung des Rückstandes. Solche Zersetzung findet auch beim Kochen mit Wasser statt. Übrigens läßt sich bereits dem Aussehen nach der Grad der Hydratisierung feststellen, denn je wasserhaltiger die Salze sind, um so weißer sind sie, je weniger Wasser sie aber enthalten, um so gelblicher sehen sie aus. Dieses gelbliche Aussehen ist keineswegs ein Zeichen geringerer Reinheit. Typisch für die Silbersalze ist auch ihr Vermögen, beim Erhitzen auf dem Platinblech schwach zu verpuffen.

Umsetzung der Silbersalze mit Alkalijodiden führte bisher zu keinem günstigen Resultat. Über Versuche zur Darstellung der freien Säuren wird eine Mitteilung folgen.

Das Resultat dieser Arbeit ist also folgendes: Läßt man Sulfurylchlorid auf überschüssiges Ammoniak einwirken, so verläuft die Reaktion anders, als wenn man umgekehrt überschüssiges Sulfurylchlorid anwendet. Es entsteht primär nicht oder nur wenig Sulfamid und Trisulfimid oder Sulfomelid, sondern längere Ketten, und zwar sicher Imidosulfamid, vielleicht noch weiter verkettete Gebilde.

#### Versuche.

Die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf überschüssiges Ammoniak wurde in der Weise vorgenommen, daß durch mit Ammoniakgas gesättigtes Ligroin stets ein kräftiger Strom von gasförmigem, wohlgetrocknetem Ammoniak hindurchgetrieben wurde, während durch einen Tropftrichter Sulfurylchlorid zutropfte, das mit dem sechsfachen Volumen Ligroin verdünnt war.

Die Reaktion wird in einem starkwandigen Stehkolben ausgeführt, der zu Anfang etwa  $1\frac{1}{2}$  l Ligroin enthält. Es ist nicht vorteilhaft, in einer Operation mehr als 50 ccm Sulfurylchlorid zu verarbeiten, da im Laufe der Reaktion oft Verstopfung der Zuleitungsröhren eintritt. Um diese zu vermeiden und für gute Durchmischung zu sorgen, muß man während des Zutropfens,

das bei Verwendung von 50 ccm Sulfurylchlorid etwa zwei Stunden dauern soll, einen schnellen Luftstrom durch die Flüssigkeit schicken; außerdem ist das Zuleitungsrohr für Ammoniak, welches besonders leicht verstopft wird, mit einem T-förmigen Ansatz zu versehen, durch welchen ein Glasschieber führt, mit Hilfe dessen man das Zuleitungsrohr reinigen kann. Auch das untere Ende des Tropftrichters verstopft sich leicht; durch eine Verzweigung der Druckluftzuleitung muß daher auch der Inhalt des Tropftrichters unter Druck gesetzt werden können, damit ein sich in dem unteren Rohr bildender verstopfender Pfropfen herausgepreßt werden kann<sup>1)</sup>. Der Reaktionskolben steht in einem Gefäß mit Eis; er trägt einen Rückflußkühler, der nicht zu eng sein darf, da sich in ihm weiße Sublimat kondensieren.

Ist alles Sulfurylchlorid eingetropft, so setzt man das Durchleiten von Ammoniak noch eine Viertelstunde fort; anderenfalls wird die Reaktion zuweilen später wieder sauer. Es hat sich bei richtigem Verlauf der Operation eine rein weiße Masse ausgeschieden, welche die gewünschten Umsetzungsprodukte neben Ammoniumchlorid enthält. Zur Entfernung des letzteren versetzt man mit Wasser, hebt das Ligroin von der entstandenen Lösung ab und digeriert diese auf dem schwach siedenden Wasserbade mit frisch gefälltem Bleihydroxyd<sup>2)</sup>, bis eine mit Salpetersäure angesäuerte Probe mit konzentrierter Bleinitratlösung keine Fällung mehr gibt. Hierdurch wird die Hauptmenge des Chlors als Bleichlorid gebunden. Nach dem Abkühlen wird filtriert und aus dem Filtrat nach schwachem Ansäuern mit Salpetersäure der Rest des Chlors durch Silbernitrat gefällt. Dieser Niederschlag müßte auch Trisulfimid Silber enthalten, welches in kalter, ganz schwach saurer Flüssigkeit unlöslich ist. Man müßte ihm diese Substanz durch Ausziehen mit warmem Wasser entziehen können; es wurden aber niemals irgend beträchtliche Mengen dieser Verbindung beobachtet.

Das Filtrat, welches noch einen großen Überschuß von Silbernitrat enthalten muß, wird nun fraktioniert unter gutem Rühren mit Ammoniak gefällt. Die ersten Tropfen bewirken eine käsige Fällung; der gelbliche, sich zuweilen teerig zusammenballende Niederschlag ist von der Art, wie frühere Beobachter es beschrieben, aber die Menge der klebrigen Beimengung, welche früher die Reinigung dieser Salze so sehr erschwerte, ist nur höchst unbedeutend; bald wird bei weiterem Ammoniak-Zusatz die Fällung flockig, rein weiß und ballt sich nicht mehr zusammen. Ist dies der Fall, so hört man mit dem Ammoniak-

<sup>1)</sup> Genauere Beschreibung und Abbildung des benutzten Apparates in der Dissertation von F. Michel, Bern.

<sup>2)</sup> Traube und Hantzsch verwandten für ähnliche Zwecke Bleioxyd; die Verwendung des frisch gefällten Bleihydroxyds ist wesentlich vorteilhafter.



Zusatz auf, rührt während fünf Minuten kräftig um und saugt den nur wenige Gramm betragenden Niederschlag (I) ab.

Das Filtrat dieser ersten Fällung reagiert auf Lackmuspapier immer noch schwach sauer und behält auch bei weiterem Ausfällen von Silber-salz mittels Ammoniak zunächst diese Reaktion bei. Es wurde mit ziemlich viel Ammoniak versetzt, so daß etwa 30 g eines Niederschlags entstanden, aber doch noch nicht alles ausgefällt war. Diese Haupt-fällung (II) wurde nun wieder abfiltriert und das noch immer sauer reagierende Filtrat mit Ammoniak genau neutralisiert, der Niederschlag aber (einige Gramm), als wahrscheinlich unrein, nicht weiter unter-sucht. Das Filtrat enthielt nun keine wesentlichen Mengen derartiger Verbindungen mehr; es gab nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen viel Silberammoniumnitrat, nach dem Abfiltrieren und Ver-dünnen mit Wasser alsdann einen schwefel- und stickstoffhaltigen Niederschlag, der aber nur in sehr geringer Menge entstand.

#### Die Hauptfällung (II).

Diese wurde nach dem Auswaschen mit Wasser auf Ton ge-trocknet, kurze Zeit im Exsiccator aufbewahrt und analysiert. Sie bildet ein amorphes, rein weißes, wenig lichtempfindliches Pulver, das bei langsamem Erhitzen auf dem Platinblech schwach verpufft. Es ist leicht löslich in Salpetersäure wie in Ammoniak, schwer löslich in Pyridin, sehr leicht aber in Pyridinnitrat enthaltendem Pyridin.

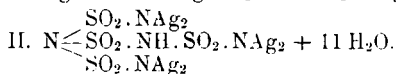
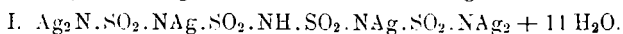
0.2641 g Sbst.: 0.1957 g AgCl, 0.2066 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2461 g Sbst.: 0.1814 g AgCl, 0.1905 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2550 g Sbst.: 0.0151 g N. — 0.1947 g Sbst.: 0.0112 g N.

(SO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sub>5</sub>Ag<sub>6</sub>H + 11 H<sub>2</sub>O. Ber. Ag 55.24, S 10.91, N 5.97.  
Gef. » 55.78, 55.49, » 10.74, 10.62, » 5.93, 5.77.

Zur Analyse wurde die Verbindung mehrere Stunden mit rauchender Salzsäure bei 170° aufgeschlossen. Unterließ man dieses Aufschließen, so gab die Substanz bei 45 Minuten langem Destillieren mit Natronlauge nur etwa  $\frac{3}{5}$  ihres Stickstoffs als Ammoniak ab:

0.1661 g Sbst.: 0.0058 g N. Ber. für  $\frac{3}{5}$  N 3.58. Gef. N 3.48.

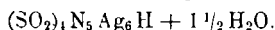
Diese Resultate lassen verschiedene Deutung zu. Die Einheitlichkeit der Substanz vorausgesetzt (vergl. hierüber im theoretischen Teil und unten), sind mit der Analyse die folgenden Formeln im Einklang:



Besonders die zweite Formel ist imstande zu erklären, warum bei der direkten Destillation nur  $\frac{3}{5}$  des Stickstoffs abgespalten werden. Doch soll hierauf erst später eingegangen werden, wenn der Nachweis der Einheitlichkeit der Substanz schärfer geführt ist.

Aus heißem Wasser ist die Substanz, wie erwähnt, nicht umkrystallisierbar, wohl aber löst sie sich in einer heißen Lösung von Silbernitrat oder Silberammoniumnitrat, daher auch in ihrer eigenen Mutterlauge, wenn auch schwierig. Aber gerade diese Schwerlöslichkeit erlaubt ein fraktioniertes Umkrystallisieren, dessen Resultate recht für die Einheitlichkeit der Substanz sprachen. Ein Teil der Fällung wurde mit der Mutterlauge, aus welcher bereits die dritte Fällung abgesehen war, einige Zeit erwärmt, und zwar nicht höher als auf  $90^{\circ}$ , da beim Kochen teilweise Schwärzung eintritt. Vom Ungelösten wurde abfiltriert und abgekühlt, worauf Krystallisation eintrat. Die von dieser Krystallisation abfiltrierte Flüssigkeit wurde wieder zum Ausziehen des ersten, ungelöst gebliebenen Rückstandes verwendet, und die erhaltenen Krystallisationen so lange vereinigt, bis etwa die Hälfte des ursprünglichen Materials umkrystallisiert war. Es waren so offenbar die schwerst löslichen Anteile zurückgeblieben. War also das ursprüngliche Produkt nicht einheitlich, so hätten die umkrystallisierten Teile eine andere Zusammensetzung zeigen sollen. Die Zusammensetzung war aber — mit Ausnahme des Krystallwassergehaltes — dieselbe geblieben. Der niedrigere Gehalt an Krystallwasser ist nicht weiter auffällig, da das Produkt anfänglich aus kalter Lösung gefällt, später aber aus heißer umkrystallisiert war. Das umkrystallisierte Salz war fast citronengelb, sandig, deutlich krystallinisch; es bewahrte auch nach dem Trocknen auf Ton einen gewissen Glanz, der besonders bei auffallendem Sonnenlichte bemerkbar war. Die frisch ausfallenden Silber-salze sind etwas lichtempfindlicher, als die kaum empfindlichen gealterten.

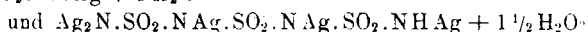
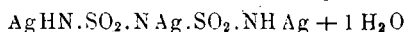
0.3870 g Sbst.: 0.3327 g AgCl. — 0.1236 g Sbst.: 0.0803 g Ag. — 0.3148 g Sbst.: 0.2714 g AgCl, 0.2786 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2432 g Sbst.: 0.2086 g AgCl, 0.2152 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3098 g Sbst.: 0.0225 g N. — 0.3879 g Sbst.: 0.0290 g N.



Ber. Ag 64.67, S 12.77, N 6.99

Gef. » 64.71, 64.97, 64.90, 64.57, » 12.14, 12.14, » 7.26, 7.47.

Die gefundenen Werte würden übrigens auch auf ein äquimolekulares Gemisch der beiden Verbindungen:



stimmen, welches 64.61 % Ag, 12.11 % S und 7.52 % N erfordert. Für die Annahme von Spaltungsprodukten würde vielleicht sprechen, daß sich in der Mutterlauge nach dem Umkrystallisieren weitgehende Zersetzungsprodukte, nämlich Sulfate, nachweisen ließen. Aber die Entstehung bei der fraktionierten Krystallisation würde eine kaum anzunehmende Gleichheit in der Löslichkeit dieser Spaltungsprodukte voraussetzen.

Zufällig hatten wir die eigentümliche Tatsache gefunden, daß Amidosulfosäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3 \text{H}$ , durch Behandeln mit siedender Ätzlauge im Wagner-Knoopschen Apparat auch im Laufe von Tagen so gut wie überhaupt nicht zersetzt wird<sup>1)</sup>. Diese Tatsache hofften wir verwerten zu können, um zu bestimmen, wieviel Amidosulfosäure bei der Spaltung entsteht. Während bekanntlich Ammoniumsalze im Wagner-Knoopschen Apparat innerhalb einiger Minuten völlig zersetzt sind, verläuft die Zersetzung dieses Salzes nur langsam.

0.3330 g Subst. gaben nach 4—5 Stunden 0.0198 g, d. h. 5.95 % N; nach weiteren 15 Stunden noch 0.0012 g, d. h. im ganzen 6.32 % N. — 0.4650 g Subst. gaben nach 12 Stunden 0.0288 g, d. h. 6.20 % N.

Da die Substanz 6.99 % N enthielt, so war bei der Spaltung weniger als  $\frac{1}{7}$  Amidosulfosäure gebildet worden.

Destillierte man das umkrystallisierte Produkt direkt mit Kalilauge, so entwichen innerhalb 45 Minuten 3.65 % N:

0.1427 g Subst.: 0.0052 g N,

also mehr als die Hälfte, wie ja auch das nicht umkrystallisierte Produkt bei gleicher Behandlung weniger als  $\frac{3}{5}$  seines Stickstoffs entlassen hatte.

Daß diese Resultate nicht etwa zufällige waren, geht daraus hervor, daß sie bei mehreren Wiederholungen in gleicher Weise erhalten wurden; nur wechselte der Wassergehalt der Silbersalze und auch der Silbergehalt vermag noch zu steigen, was ja mit der vorgeschlagenen Formulierung gut in Einklang steht, da das aus schwach saurer Lösung gefällte Salz noch ein unersetztes Wasserstoffatom enthält.

Für diese Ergebnisse sei nur noch ein Beispiel angeführt: In einem Falle wurde die Fällung des Silbersalzes durch Ammoniak in vier Fraktionen ausgeführt. Die zweite Fraktion (28 g) entsprach wiederum der Formel  $(\text{SO}_2)_4 \text{N}_3 \text{Ag}_6 \text{H} + 28 (!) \text{H}_2\text{O}$ .

0.3021 g Subst.: 0.1767 g AgCl, 0.1943 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.3295 g Subst.: 0.1924 g AgCl, 0.2028 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.3537 g Subst.: 0.2208 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.3686 g Subst.: 0.0167 g N. — 0.4034 g Subst.: 0.0186 g N.

$(\text{SO}_2)_4 \text{N}_3 \text{Ag}_6 \text{H} + 28 \text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Ag 43.81, S 8.66, N 4.73.

Gef. » 44.03, 43.95, » 8.83, 8.45, 8.57, » 4.54, 4.61.

Nach 15 Minuten langem Erhitzen mit Natronlauge entwichen 1.44 %, nach 25 Minuten langem Erhitzen 1.82 %, d. h. etwas mehr als  $\frac{2}{5}$  des Stickstoffs. Die Substanz zersetzt sich zwar bei raschem Erhitzen auf 100°, bei allmählichem Anwärmen verlor sie jedoch unzersetzt bei 98° während 5 Stunden 18.59 % Wasser, darauf nach weiteren 6 Stunden bei 105° noch 6.04 %.

0.2227 g Subst.: 0.0593 g Verlust, d. h. 26.63 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

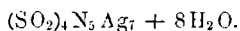
<sup>1)</sup> 0.7 g Amidosulfosäure gaben bei 40 Minuten langem Kochen mit Natronlauge nur 0.09 % N als  $\text{NH}_3$  ab. Bei Gegenwart von Silbernitrat wuchs die Menge auf 0.2 %  $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3 \text{H}$  enthält 14.43 % N.

Bei höherem Erhitzen nahm dann das Gewicht wieder zu, wahrscheinlich infolge von Hydrolyse durch die Luftfeuchtigkeit.

Die dritte Fällung (8.5 g), bei welcher also die Lösung schon etwas weniger sauer geworden war, zeigte nun das gleiche Verhältnis zwischen Schwefel und Stickstoff, aber einen Mehrgehalt von einem Silberatom. Sie entspricht nun der Formel eines Salzes, in welchem alle Wasserstoffatome durch Silber ersetzt sind:



0.3371 g Sbst.: 0.2762 g AgCl, 0.2422 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2838 g Sbst.: 0.2327 g AgCl, 0.2059 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.4543 g Sbst.: 0.0268 g N. — 0.2724 g Sbst.: 0.0163 g N. — 0.2970 g Sbst.: 0.0173 g N.



Ber. Ag 61.66, S 10.44, N 5.71.

Gef. » 61.67, 61.72, » 9.86, 9.96, » 5.90, 5.93, 5.84.

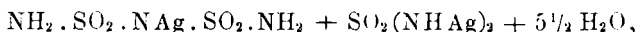
Bei direktem Erhitzen mit Natronlauge entwichen während 15 bzw. 30 Minuten  $\frac{1}{4}$  bzw.  $\frac{2}{5}$  des Gesamtstickstoffs:

0.2558 g Sbst.: 0.0044 g N, d. h. 1.52 % (15 Min.).

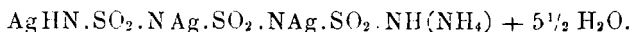
0.2243 g Sbst.: 0.0048 g N, d. h. 2.14 % (30 Min.).

#### Die erste Fällung (I).

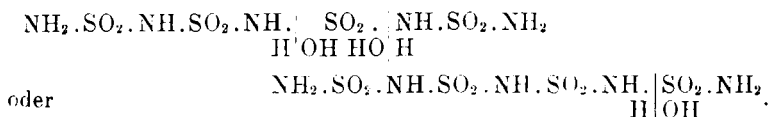
Die erste Fällung ist, wie erwähnt, zweifellos nicht einheitlich. Sie enthält z. B. als wesentlichen Bestandteil das von Hantzsch erwähnte sirupöse Silbersalz. Die Reinigung hiervon gelang, als der noch feuchte Niederschlag in wenig Wasser suspendiert und in der Kälte so lange mit sehr verdünntem Ammoniak versetzt wurde, als dieses noch leicht löste. Hierauf wurde von dem sirupösen Rückstand abfiltriert und das Filtrat so lange mit verdünnter Essigsäure versetzt, als diese noch eine Fällung hervorrief. Diese Fällung bildete nach dem Absaugen, Auswaschen mit etwas Wasser und Trocknen an der Luft ein rein weißes, wenig lichtempfindliches, amorphes Pulver, welches völlig frei von sirupösen Beimengungen war. Die Substanz ist in heißem Wasser zwar nicht völlig unlöslich, aber doch so schwer löslich, daß ausreichendes Umkrystallisieren ohne Zersetzung kaum möglich gewesen wäre. Die Analyse führte zu der Zusammensetzung:  $(\text{SO}_2)_3\text{N}_5\text{Ag}_3\text{H}_6 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , welche sich deuten läßt als äquimolekulares Gemisch von Sulfamid- und Imidosulfamid Silber,



oder auch, wohl etwas gezwungener, als Ammoniumsilbersalz einer Kette mit drei SO<sub>2</sub>-Resten.

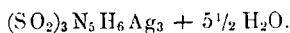


Diese Substanzen können in der Fällung vorgebildet gewesen sein, wahrscheinlicher aber sind sie erst bei der Umfällung durch Spaltung der längeren Kette entstanden:



Hierüber werden noch weitere Untersuchungen Aufklärung verschaffen, welche bereits in Angriff genommen sind.

0.3939 g Sbst.: 0.2442 g AgCl. — 0.2298 g Sbst.: 0.1440 g AgCl. — 0.3741 g Sbst.: 0.3764 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.6893 g Sbst.: 0.6937 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2953 g Sbst.: 0.2969 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2764 g Sbst.: 0.2796 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2993 g Sbst.: 0.0303 g N. — 0.2281 g Sbst.: 0.0234 g N. — 0.2119 g Sbst.: 0.0441 g H<sub>2</sub>O (Gesamt-II). — 0.2076 g Sbst.: 0.0301 g H<sub>2</sub>O (Krystallwasser).



Ber. Ag 46.89, S 13.89, N 10.13.  
 Gef. » 46.66, 46.95, » 13.79, 13.88, 13.81, 13.80, » 10.13, 10.26.  
 Ber. H 0.87, H<sub>2</sub>O 14.33.  
 Gef. » 0.72, » 14.50.

Bei direkter Destillation mit Natronlauge entwichen innerhalb 30 Minuten weniger als  $\frac{2}{5}$  des Gesamtstickstoffs als Ammoniak:

0.2311 g Sbst.: 0.0087 g N, d. h. 3.77 %.

Zur direkten Wasserbestimmung wurde 5 Stunden auf 100° erhitzt, wobei die Substanz schmolz und sich etwas bräunte. Ammoniakgeruch trat hierbei nicht auf, nach dem Erkalten war die Masse sandfarben und leicht zerreiblich. Erhitzte man eine Probe 6 Stunden nur auf 85°, so betrug der Verlust nur 11.68 %.

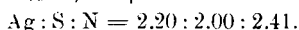
#### Folgen einer Abänderung des Versuchs.

Die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Ammoniak war, wie erwähnt, stets so vorgenommen worden, daß direkt nach Abschluß derselben ein Überschuß von Ammoniak in dem Ligroin vorhanden zu sein schien. Nach etwa 15-stündigem Stehen aber war der Ammoniakgeruch stets wieder verschwunden und an seiner Stelle ein stechender, aldehydartiger Geruch aufgetreten, den bereits Hantzsch beobachtete und den er dem monomolekularen Sulfimid zuschrieb. Außerdem aber war wieder der Geruch des Sulfurylchlorids erkennbar geworden, und eine Probe des Reaktionsprodukts, in Wasser gelöst, zeigte deutlich saure Reaktion. Als nun bei einem erneuten Versuch die Sulfurylchloridlösung noch langsamer eingetropt und der Ammoniakstrom noch verstärkt und seine Einwirkung noch verlängert

wurde, entstand der Hauptsache nach Imidosulfamid. Die Silberfällung wurde diesmal in neun Fraktionen vorgenommen.

Hierzu wurden im ganzen 29 ccm Ammoniak von 0.1058 g  $\text{NH}_3$  im Liter verbraucht. Die Menge des pro ccm  $\text{NH}_3$  ausfallenden Niederschlages nahm mit fortschreitendem Ammoniakzusatz von etwa 2.1 g pro ccm bis 0.6 g pro ccm regelmäßig ab, wahrscheinlich, weil das entstehende Ammoniumnitrat lösend wirkte.

Fällung 1 wurde wie gewöhnlich als unrein verworfen. Auch Fällung 2 scheint noch Unreinheiten enthalten zu haben; ihre Analyse ergab 55.45% Ag, 14.95% S und 7.90% N, entsprechend dem Atomverhältnis



Die Fällungen 3--9 enthielten aber alle Schwefel und Stickstoff im Verhältnis 2 : 3, entsprechend der Formel  $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ . Der Atomquotient für Silber stieg in diesen Fällungen langsam und regelmäßig von 2.4 auf 3.3 pro 2S an. Der Wassergehalt war in allen Anschüssen verschieden.

Fällung 3. — 0.2613 g Stbst.: 0.1960 g AgCl, 0.2646 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2462 g Stbst.: 0.0209 g N.

$(\text{SO}_2)_2\text{N}_3\text{Ag}_{2.4}\text{H}_{2.6} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ag 56.50, S 13.95, N 9.15.  
Gef. » 56.46, » 13.90, » 8.50.

Fällung 4. — 0.3453 g Stbst.: 0.2463 g AgCl, 0.3294 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.3184 g Stbst.: 0.0271 g N.

$(\text{SO}_2)_2\text{N}_3\text{Ag}_{2.6}\text{H}_{2.4} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ag 53.36, S 13.17, N 8.65.  
Gef. » 53.69, » 13.09, » 8.50.

Fällung 5. — 0.2681 g Stbst.: 0.1880 g AgCl, 0.2166 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.3355 g Stbst.: 0.0244 g N.

$(\text{SO}_2)_2\text{N}_3\text{Ag}_{2.8}\text{H}_{2.2} + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ag 52.72, S 11.16, N 7.32.  
Gef. » 52.79, » 11.09, » 7.27.

Fällung 6. — 0.4515 g Stbst.: 0.3435 g AgCl, 0.3810 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.3117 g Stbst.: 0.0235 g N.

$(\text{SO}_2)_2\text{N}_3\text{Ag}_{2.9}\text{H}_{2.1} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ag 57.12, S 11.67, N 7.66.  
Gef. » 57.27, » 11.58, » 7.54.

Fällung 7. — 0.4311 g Stbst.: 0.3241 g AgCl, 0.3453 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.4438 g Stbst.: 0.0326 g N.

$(\text{SO}_2)_2\text{N}_3\text{Ag}_3\text{H}_2 + 4\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ag 56.59, S 11.18, N 7.34.  
Gef. » 56.59, » 10.99, » 7.34.

Fällung 8. — 0.2881 g Stbst.: 0.2385 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.3430 g Stbst.: 0.2868 g AgCl. — 0.2903 g Stbst.: 0.2437 g AgCl, 0.2372 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2775 g Stbst.: 0.0218 g N.

Fällung 9. — 0.2827 g Stbst.: 0.2376 g AgCl, 0.2338 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.3331 g Stbst.: 0.0254 g N.

$(\text{SO}_2)_2\text{N}_3\text{Ag}_{3.3}\text{H}_{1.7} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ag 63.18, S 11.35, N 7.45.  
Gef. für 8: » 62.94, 63.19, » 11.21, » 7.86.  
» » 9: » 63.27, » 11.35, » 7.63.

Alle Analysen führen also auf Imidosulfamid; je mehr Ammoniak zugesetzt war, um so stärker silberhaltig sind die ausfallenden Salze. Diese Bildungsweise des Imidosulfamids steht, wie bereits in der Einleitung hervorgehoben, im Gegensatz zu den Beobachtungen, welche Hantzsch und Stuer über diesen Körper veröffentlicht haben.

Natürlich kann man auch hier annehmen, daß Ketten mit vier  $\text{SO}_2$ -Resten vorliegen, doch ist diese Annahme hier entbehrlich.

#### Umsetzungen der Silbersalze.

Die folgenden Versuche wurden mit einem Salz ausgeführt, welches die Zusammensetzung  $(\text{NO}_2)_4\text{N}_5\text{Ag}_{25}\text{H}_{41}$  besaß. Jodalkyle wirken darauf in ätherischer Suspension unter Bildung von Silberjodid und angenehm riechenden Verbindungen ein, die aber bisher nicht rein erhalten werden konnten. Kaliumjodid, in Gegenwart von wenig Wasser in äquivalenter Menge angewandt, setzt sich leicht um, die Lösung wird sofort stark alkalisch und riecht nach Ammoniak. Dunstet man sie nach dem Abfiltrieren des Silberjodids bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum ein, so erhält man lange Nadeln, die an der Luft zerfließlich sind und den Schwefel noch immer direkt an Stickstoff gebunden enthalten, da er durch Bariumchlorid nicht nachweisbar ist. Sie besaßen auf 4 Schwefelatome 2.8 Stickstoffatome, ihre Analyse war jedoch wenig maßgebend, da sie durch Kaliumcarbonat verunreinigt waren. Als die Darstellung des Kaliumsalzes einmal in der Wärme vorgenommen wurde, kristallisierte ein Gemisch von Kaliumcarbonat und einer Verbindung, welches nach dem Abpressen zwischen Filtrierpapier 1.46 % Stickstoff, 7.37 % Schwefel und 38.50 % Kalium enthält. Diese Werte entsprechen einem Gemenge von 3 Mol. Kaliumcarbonat und 1 Mol. imidodisulfosaurem Kalium,  $\text{NK}:(\text{SO}_2\text{K})_2$ . Das Auftreten des letzteren ist bemerkenswert, da Mentz<sup>1)</sup> das entsprechende Ammoniumsalz als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Chlorsulfosäure auf carbaminsaures Ammonium erhielt, während Hantzsch und Stuer<sup>2)</sup> bei der Verseifung von Imidosulfamid keine Imidodisulfosäure beobachten konnten. Die Entstehung dieses Spaltungsproduktes ist natürlich nur in alkalischer Lösung möglich.

Ein Pyridin-Additionsprodukt des Imidosulfamidsilbers ließ sich aus der »ersten Fällung« (vgl. S. 3844) gewinnen. Hierzu wurde der feingepulverte Niederschlag unter gutem Schütteln in einige Kubikzentimeter ziemlich konzentrierter Pyridinnitratlösung eingetragen, und zwar so lange, als er sich noch leicht löste. Als dann sofort von etwas Ungelöstem abfiltriert wurde, schieden sich nach wenigen Minuten 0.5 mm lange, scheinbar rhombische Krystalle aus, die abgesaugt und auf Ton getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug nur 7—8 % des angewandten Silbersalzes.

1) Ann. d. Chem. **248**, 263 [1888]. 2) Diese Berichte **38**, 1034 [1905].

0.0919 g Sbst.: 0.0359 g AgCl, 0.1180 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0895 g Sbst.: 0.0365 g AgCl, 0.1144 g BaSO<sub>4</sub>, 0.0123 g N (für NH<sub>3</sub>). — 0.0362 g Sbst.: 4.9 ccm N (13.6°, 705 mm Druck.) — 0.0444 g Sbst.: 6.3 ccm N (14°, 702.5 mm Druck.).

$\text{NAg}(\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2)_2 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .

Ber. Ag 29.91, S 17.72, Amid-N 11.63, Gesamt-N 15.51.

» 29.41, 30.69, » 17.62, 17.54, » 11.35, » 14.78, 15.34.

0.0666 g Sbst. verloren innerhalb von 2 Stunden bei 90° 0.0100 g C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, d. i. 15.02 % statt 21.91 %, nach weiteren 6 Stunden bei 92° weniger als 0.001 g, auch bei höherer Temperatur bis zu beginnender stärkerer Zersetzung nichts mehr; doch gab auch auf 130° erhitzte Substanz nach dem Kochen mit Natronlauge noch einen nicht unbedeutenden Pyridingeruch.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft die Verbindung schwach unter Lichterscheinung und Zurücklassung von reinem Silber; bei schnellem Erhitzen im Schmelzrohr sintert sie bei etwa 98° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Gasentwicklung. Sie ist leicht löslich in Wasser. Beim Übergießen mit Methylalkohol färbt sie sich zuerst weiß und löst sich dann; beim Verdunsten der Lösung erhält man Krystalle.

Ob das Imidosulfamid bereits in der »ersten Fällung« vorhanden war, oder ob es erst während des Lösungsprozesses entstand, bleibt vorläufig unentschieden. Pyridinnitrat, welches saure Reaktion besitzt, mag sehr wohl in-stande sein, längere Ketten zu spalten.

Die Mutterlauge dieser Pyridinverbindung gibt beim Verdunsten im Exsiccator reichliche Mengen des bereits bekannten Silbernitrat-Pyridins, AgNO<sub>3</sub>, 2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, welches bereits als erstes Produkt erhalten wurde, als das Silbersalz einmal, anstatt in Pyridinnitrat, in freiem Pyridin gelöst wurde, welches nur etwas Nitrat enthielt. Diese schöne Verbindung krystallisiert aus ziemlich konzentrierten Lösungen bei niedriger Temperatur in mehrere Millimeter langen Nadeln von campherähnlichem Glanze, ebenso weich wie Campher, leicht zerreiblich. Der Schmelzpunkt lag unscharf (vielleicht infolge Abgabe von Pyridin) zwischen 63° und 65°.

0.0852 g Sbst.: 0.0368 g AgCl. — 0.0968 g Sbst.: 0.0126 g N. — 0.0474 g Sbst.: in 8 Stunden bei 92° 0.0218 g C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, in weiteren 14 Stunden bei 100—105° noch 0.0012 g C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.

AgNO<sub>3</sub>, 2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Ber. Ag 32.93, N 12.81, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 48.18.

Gef. » 32.51, » 13.00, » 48.52.

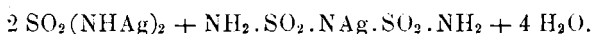
Die Mutterlauge gaben ölige Produkte, welche durch Behandeln mit Äther nicht zur Krystallisation zu bringen waren. Sie enthielten Pyridin und Silber, sowie Stickstoff und Schwefel, welcher mit Bariumsalzen nicht direkt nachweisbar war.



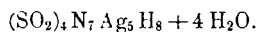
Ein bei der Hantzschschen Sulfamid-Darstellung  
entstehendes Nebenprodukt.

Gelegentlich orientierender Vorarbeiten war die Darstellung von Sulfamid genau nach der Vorschrift von Hantzsch und Holl<sup>1)</sup> ausgeführt worden. Als nun nach den Vorschriften dieser Forscher das Roh-Sulfamidsilber mittels Ammoniak ausgefällt war, wurde die Mutterlauge auf einen Gehalt an ähnlichen Verbindungen weiter untersucht. Sie wurde auf dem Wasserbade auf ein ziemlich kleines Volumen eingedampft, worauf sich beim Erkalten beträchtliche Mengen von Silberammoniumnitrat abschieden. Diese wurden abgesaugt und die 60—70 ccm betragende Mutterlauge so lange mit Wasser versetzt, als dieses noch eine Fällung hervorrief (ca. 300 ccm). Hierbei fiel ein rein weißes Salz aus, in einer Ausbeute von 3 g aus 75 g Sulfurylchlorid. Diese Verbindung war offenbar durch Silberammoniumnitrat in Lösung gehalten worden, welches, wie erwähnt, diese Silbersalze löst; nach Entfernung der Hauptmenge des Doppelnitrates konnte es durch Wasserzusatz zur Ausscheidung gebracht werden.

Die Analysen führten zu der Formel  $(\text{SO}_2)_4\text{N}_7\text{Ag}_5\text{H}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$ .  
Diese läßt sich deuten als  
 $(\text{NH}_4)(\text{Ag})\text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{Ag} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{Ag} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{Ag})(\text{NH}_4) + 4\text{H}_2\text{O}$   
oder auch als



0.1433 g Sbst.: 0.1051 g AgCl, 0.1404 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1395 g Sbst.: 0.1024 g AgCl, 0.1342 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2496 g Sbst.: 0.1821 g AgCl. — 0.3987 g Sbst.: 0.2749 g AgCl. — 0.4280 g Sbst.: 0.3172 g AgCl, 0.4096 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2186 g Sbst.: 0.0229 g N. — 0.3987 g Sbst.: 0.0418 g N.



Ber. Ag 55.44, S 13.14, N 10.06.  
Gef. » 55.21, 55.26, 55.52, 55.68, 55.79, » 13.44, 13.20, 13.13, » 10.46, 10.47.

Bei der direkten Destillation mit Natronlauge entwich während der ersten 40 Minuten etwa die Hälfte des Stickstoffes als Ammoniak.

0.1195 g Sbst.: 0.0061 g N. Für die Hälfte ber. N 5.08; gef. N 5.09.  
Innerhalb weiterer 30 Min. entwichen noch 0.0015 g N, d. h. noch 1.25 %.

Bern. Anorganisches Laboratorium der Universität.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3430 [1901].