

von Suhrmann und Clusius aufgefundenen Überführbarkeit der Azide in Nitride ist nach Wegfall der direkten elektrischen Synthese die einzige bis jetzt bekannte Möglichkeit zur Darstellung von Alkalinitriden. Da sie bei Natriumazid versagt, ist die Existenz-Möglichkeit dieses Nitrids noch nicht erwiesen. Das von Fr. Fischer und Schröter (l. c.) durch elektrische Zerstäubung von Natrium in flüssigem Stickstoff erhaltene Produkt kann statt des vermeintlichen Nitrides ebenso gut ein Gemenge von Azid mit freiem Metall gewesen sein.

Über die bei der Synthese der Azide herrschenden thermochemischen Verhältnisse lassen sich bestimmte Aussagen nicht machen. Auffallend ist, daß Bildung und Zersetzung fast unter gleichen Bedingungen stattfinden. Offenbar wechselt das Vorzeichen der an sich endothermen Reaktion, wenn es sich, wie hier, um die Bindung energie-reicheren, aktivierten Stickstoffs handelt, so daß Zersetzung der Alkaliazide unter Abspaltung gewöhnlichen Stickstoffs, sowie ihre Bildung aus aktiviertem Stickstoff in gleicher Weise exotherme Vorgänge darstellen.

Erwähnt sei schließlich noch, daß Lithium, unter ähnlichen Bedingungen wie die übrigen Alkalimetalle mit aktiviertem Stickstoff zusammengebracht, kein Azid bildet. Es findet hier lediglich eine ganz geringfügige Nitrid-Bildung statt.

317. Alwin Meuwsen: Über die Konstitution des Schwefelstickstoffs, N_4S_4 .

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. Juni 1929.)

Der von Gregory¹⁾ und Soubeiran²⁾ Mitte der dreißiger Jahre des vergangenen Jahrhunderts entdeckte Schwefelstickstoff, von Fordos und Gélis³⁾ jedoch erst 1850 rein erhalten und in seiner Zusammensetzung ermittelt, ist in der Folgezeit Gegenstand vielfacher Untersuchungen geworden. Eine erhebliche Zahl mehr oder weniger sicherer Derivate sind von ihm in der Literatur beschrieben worden, von denen die Chlor- und Brom-Reaktionsprodukte $N_4S_4Cl_4$ und $N_4S_4Br_4$, sowie die Reihe der sog. Thio-trithiazylverbindungen, Körper vom Typus $[N_3S_4]Cl$, als sichergestellt gelten dürfen. Die von Demarçay⁴⁾ herrührende Benennung dieser Verbindungsreihe — SN ist die Thiiazylgruppe — schreibt bereits der Körperklasse eine Konstitution zu, wogegen die Aufklärung der Atom-Verkettung im Schwefelstickstoff, der Muttersubstanz, erst 16 Jahre später (1896) von Schenck⁵⁾ versucht, 1904 von Ruff und Geisel⁶⁾ in einer grundlegenden Arbeit um ein Beträchtliches gefördert wurde, jedoch noch heute der endgültigen Erledigung entbehrt. Diese zu versuchen, ist Zweck der vorliegenden Arbeit.

Denkt man an die große Ähnlichkeit, welche das Sulfamid mit dem Harnstoff, das Imido-sulfamid mit dem Biuret besitzt, so liegt der Gedanke nahe, ob der Analogie der Sulfuryl- mit der Carbonyl-, der SO_2 - mit der

1) Gregory, Journ. Pharm. **21**, 315, **22**, 301 [1835].

2) Soubeiran, Ann. Chim. Phys. **67**, 71, 96 [1838].

3) Fordos u. Gélis, Compt. rend. Acad. Sciences **31**, 702 [1850].

4) Demarçay, Compt. rend. Acad. Sciences **91**, 1067 [1880].

5) Schenck, A. **290**, 171 [1896].

6) Ruff u. Geisel, B. **37**, 1573 [1904].

CO:-Gruppe, nicht auch eine solche der Thiazyl-(SN-)Gruppe mit der Cyan-
gruppe an die Seite zu stellen wäre, der Schwefelstickstoff also das
Schwefel-Analogon des Dicyans sei. Ist diese Auffassung zutreffend,
so müßte Schwefelstickstoff mit Alkalimetall, z. B. mit Natrium, das
Natriumsalz einer der Blausäure ähnlich gebauten, zunächst noch hypo-
thetischen Säure HSN liefern. Versuche, die mit nach Brühl⁷⁾ gewonnenem,
staubförmigem Natrium angestellt wurden, hatten vorerst keinen ent-
scheidenden Erfolg. Es schien so, als ob eine anfänglich eingeleitete Reaktion
rasch durch oberflächliche Bedeckung des reagierenden Metalls mit dem
Reaktionsprodukt zum Stillstand käme. Doch bestand die Aussicht, die
Wirkung durch ein ebenfalls in Lösung befindliches Agens zu erhöhen. Nach
mehreren Versuchen fiel die Wahl auf Zinnchlorür, und zwar deswegen,
weil es in organischen Solvenzien wie Alkohol, Aceton u. a. erheblich lös-
lich ist und dadurch Wasser als Lösungsmittel, das wohl eine weitgehende
Verseifung des Schwefelstickstoffs wie auch der entstehenden Reaktions-
produkte bewirken könnte, vermieden wird.

Gibt man zu einer heißen benzolischen Schwefelstickstoff-Lösung
eine ebensolche von reinem umkrystallisierten Zinnchlorür-Dihydrat in
96-proz. Alkohol, so findet heftiges Aufsieden statt, wobei gleichzeitig mäßige
Mengen eines dunkelbraunen Körpers ausfallen. Um dessen Ausbeute zu
steigern, wurde mit wasserfreien Reagenzien, also in absolutem Alkohol
gelöstem wasserfreien Zinnchlorür, gearbeitet. Eine wesentliche Erhöhung
der Ausbeute wurde dadurch jedoch nicht erzielt und deshalb der Schluß
gezogen, daß nicht so sehr eine partielle Verseifung durch das Krystall-
wasser des angewandten Dihydrats an der niedrigen Ausbeute schuld ist,
sondern eher störende, das Reaktionsprodukt teilweise wieder vernichtende
Nebenreaktionen.

Viele Versuche führten schließlich zu dem im experimentellen Teile
beschriebenen Verfahren, welches erlaubt, den Körper in reinem Zustande
und in erträglicher Menge aus Schwefelstickstoff zu gewinnen. Die quanti-
tative Analyse ergab die Zusammensetzung HSN. Eine Durchsicht der
Literatur zeigte, daß einen Körper derselben Formel auf dem gleichen Wege
bereits 1908 H. Wölbling⁸⁾ erhalten hatte, welcher Lösungen von Zinn(II)-
chlorid und Schwefelstickstoff zusammenbrachte, in der Absicht, so ähn-
liche einfache Additionsverbindungen des Schwefelstickstoffs herzustellen,
wie ihm dies mit Zinn(IV)-chlorid, Antimon(V)-chlorid und Titan(IV)-chlorid
gelang. Eine genaue Beschreibung der Darstellung wurde nicht gegeben,
und auch über die weitere Untersuchung des Produktes — Molekulargewicht,
Konstitution usw. — nichts mehr veröffentlicht. Dieses wurde
nun durch Siedepunkts-Erhöhung seiner Lösung in Aceton als der Formel
[HSN]₄ entsprechend festgelegt.

Die reine Verbindung bildet farblose, kleine Krystalle, die gegen Luft-
Sauerstoff und Feuchtigkeit beständig sind. Auf etwa 100° im offenen Röhr-
chen erhitzt, tritt leichte Gelbfärbung ein, die sich mit zunehmender Tempe-
ratur verstärkt, bis bei etwa 145° die Zersetzung vollständig wird, wobei
eine rote, wahrscheinlich aus Schwefelstickstoff und Schwefel bestehende
Schmelze sich bildet und Ammoniak entweicht. In Wasser und den gewöhn-
lichen organischen Lösungsmitteln ist [HSN]₄ unlöslich oder nur schwer

⁷⁾ J. W. Brühl, B. **35**, 3516 [1902].

⁸⁾ H. Wölbling, Ztschr. anorgan. Chem. **57**, 281 [1908].

lösbar, mit Ausnahme von Aceton, Piperidin und Pyridin, von welchem ungefähr 5 ccm 1 g bei Zimmer-Temperatur leicht lösen. Gegen verd. Salzsäure mäßig beständig, wird der Körper von konz. Säure sofort unter Schwefeldioxyd-Entwicklung und Schwefel-Abscheidung zersetzt. Rote rauchende Salpetersäure oxydiert heftig unter glänzend blauer Licht-Erscheinung. Von verd. Alkali wird die Verbindung selbst in der Hitze nur schwierig gelöst, konz. Lauge verseift dagegen vollständig, vornehmlich unter Thiosulfat-Bildung, wobei die Gesamtmenge des Stickstoffs als Ammoniak frei wird.

Damit ist ein Hinweis auf die Konstitution gegeben: es kann keine N—N-Bindung vorhanden sein, die bei der Verseifung als Hydrazin erhalten bliebe, oder eine Sprengung unter Auftreten von freiem Stickstoff bzw. einer Stickstoffsauerstoffsäure erfahren würde. Auch ist die schwere Angreifbarkeit durch selbst mäßig konzentriertes Alkali (etwa 3-n.) kein Zeichen für das Vorhandensein von Imidogruppen, die an Schwefel gebunden, z. B. in der Imido-disulfonsäure, sauren Charakter zeigen und mit Alkali unter Bildung meist löslicher Salze reagieren. Für an Schwefel geknüpften Wasserstoff spricht dagegen der positive Ausfall der Lecher-Probe⁹⁾ mit Äthyl-nitrit. Gibt man zur farblosen Lösung von [HSN]₄ in Aceton, die durch Luft-Sauerstoff nicht verändert wird, eine neutral reagierende, alkoholische Äthyl-nitrit-Lösung, so tritt nach kurzem Stehen in der Kälte Gelbfärbung (mit einem Stich ins Grüne) auf, die sich mit der Zeit vertieft. Auffallend ist nun, daß die einwertige Sulfhydryl-(SH-)Gruppe mit Äthyl-nitrit in nicht zu stark verdünnten Medien intensiv orangerot gefärbte Lösungen gibt, wie W. Manchot und H. Gall¹⁰⁾ zuerst am Kaliumhydrosulfid gezeigt haben. Beide Forscher schreiben die Färbung einer Bildung von ONSK, also einem Monothio-nitrit, zu.

Von überzeugender Kraft für die HSN-Konfiguration ist das Verhalten gegen Formaldehyd. Dieser löst — am leichtesten in Gegenwart von Alkali — das HSN mit beginnender Siedehitze zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der beim Eindampfen eine Verbindung von der Zusammensetzung [NS.CH₂.OH]₄ in schneeweißen Blättchen mit etwa 90-proz. Ausbeute sich abscheidet. Wäre der Wasserstoff an Stickstoff geknüpft, so hätte unter Wasser-Austritt eine Verbindung von der Formel [SN.CH₂.NS]₂ entstehen müssen, analog dem Methylen-teträthyl-diamin, (C₂H₅)₂N.CH₂.N(C₂H₅)₂, von Kolotow¹¹⁾, das er durch Kondensation von Trioxymethylen mit Diäthylamin gewonnen hat. Der Formaldehyd wird aber vom [HSN]₄ genau so addiert, wie der am Schwefel sitzende Wasserstoff im Bisulfit, HSO₃Na, Formaldehyd zu Oxy-methan-sulfonat, HO.H₂C.SO₃Na¹²⁾, bindet, daher ist auch im [HSN]₄ sämtlicher Wasserstoff an Schwefel gebunden. Das kann nun nicht in Form der bekannten einwertigen Sulfhydryl-(HS-)Gruppen sein, da sonst N—N-Bindungen im Molekül vorhanden wären. Solche scheiden aber auf Grund der alkalischen Verseifung aus. Daher muß die HS-Gruppierung nach außen nicht nur eine, sondern 3 negative Valenzen entfalten, der Schwefel also in ihr nicht zwei- sondern vierwertig sein. Dies geht noch klarer aus dem Verhalten des [HSN]₄ bei der oxydierenden Spaltung mit

⁹⁾ H. Lecher u. W. Siefken, B. **59**, 2600 [1926].

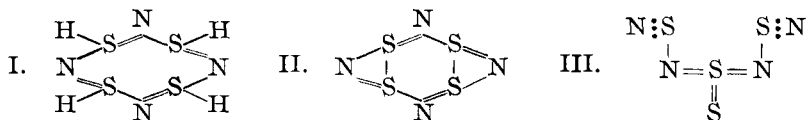
¹⁰⁾ W. Manchot u. H. Gall, B. **60**, 2320 [1927].

¹¹⁾ Kolotow, B. **18**, Ref. 613 [1885].

¹²⁾ M. Bazlen, B. **60**, 1471 [1927].

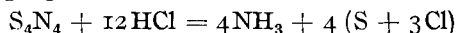
Brom hervor. Eine Verbindung, welche 4 Sulfhydrylgruppen enthielte, würde, um 4 Schwefelsäure-Molekeln zu liefern, 4×6 Atome Brom verbrauchen, ein Körper hingegen, der 4 HS:-Bindungen birgt, dagegen nur 4×4 Bromatome. Das Experiment, für welches der Versuchsteil die nötigen Daten liefert, hat eindeutig zugunsten der letzten Möglichkeit, dem Bestehen von 4 HS:-Gruppierungen, entschieden. Damit ist gleichzeitig zum erstenmal der Nachweis für die Existenz einer der Sulfhydrylgruppe isomeren, jedoch nach außen drei Wertigkeiten entfaltenden HS:-Gruppe gegeben.

Da nun — wiederum wegen des Fehlens von N—N-Bindungen — die Aufeinanderfolge der HS:-Gruppen mit den Stickstoffatomen im $[\text{HSN}]_4$ -Molekül nur eine alternierende sein kann, so resultiert mit völliger Eindeutigkeit die weiter unten angeführte Konstitutionsformel I für das $[\text{HSN}]_4$. Wir betrachten die Verbindung als anorganisches Analogon der Blausäure, und da diese das Nitril der Ameisensäure darstellt, auch als cyclisches Nitril von 4 Mol. der unbekanntenen Sulfin-(Sulfoxy)-säure, $\text{H} \cdot \text{SO}_2\text{H}$. Durch eine unter gelinden Bedingungen verlaufende Reduktion ist $[\text{HSN}]_4$ aus Schwefelstickstoff entstanden, so daß eine intramolekulare Umlagerung desselben während der Reaktion kaum anzunehmen ist. Der Schwefelstickstoff stellt also, wie eingangs angenommen, formell das anorganische Analogon des Dicyans dar, und da dies wiederum das Nitril der Oxalsäure, so ist der Schwefelstickstoff das cyclische Nitril von 2 Mol. Disulfin-(Hydroschwefliger)säure, $\text{HO}_2\text{S} \cdot \text{SO}_2\text{H}$. In dieser bzw. ihrem Natriumsalz, dem Natriumhyposulfit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, ist bekanntlich die S—S-Bindung recht labil¹³⁾, und man kann leicht verstehen, daß einem Angriff auf das Schwefelstickstoff-Molekül die S—S-Kette zuerst zum Opfer fällt, so also bei gelinder Reduktion zum $[\text{HSN}]_4$, und so auch sehr wahrscheinlich bei Halogenierung des Schwefelstickstoffs, wobei die S—S-Bindung aufgespalten wird und Produkte wie $\text{Cl}_4\text{S}_4\text{N}_4$ sich bilden, die wohl kaum anders als $[\text{ClSN}]_4$ bzw. $[\text{BrSN}]_4$, also als Analoga des Chlor- und Bromcyans, zu deuten sind.



Im Gegensatz zur eben entwickelten Schwefelstickstoff-Konstitution hat eine andere, von Ruff und Geisel¹⁴⁾ stammende, Eingang in die anorganischen Lehrbücher gefunden. Es muß hervorgehoben werden, daß Ruff und Geisel als Ergebnis in der zugrunde liegenden Arbeit mehrere Konstitutionsbilder zur Diskussion stellen, worunter sie zwei — die eben vertretene ringförmige Anordnung der Atome (II) im Schwefelstickstoff und eine andere kettenförmige (III) — in engere Wahl ziehen.

In der Entwicklung ihrer Ansichten gehen beide Forscher von der Wertigkeit des Schwefels im Schwefelstickstoff-Molekül aus. Diese wird aus der Zersetzung desselben mit flüssigem Chlorwasserstoff ermittelt, wobei sich der Vorgang:



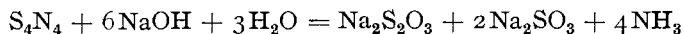
abspielt. So wird gefunden, daß die 4 Schwefelatome im Schwefelstickstoff 12 Valenzen entfalten. Zu dem gleichen Ergebnis sind wir auf einfacherem,

¹³⁾ loc. cit.

¹⁴⁾ M. Bazlen, loc. cit.

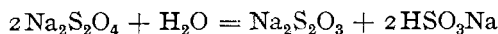
jedoch indirektem Wege gelangt, indem wir den Schwefel des Schwefelstickstoffs — wie beim [HSN]₄ — unter Molekülsplaltung zum sechswertigen Schwefel der Schwefelsäure aufoxydierten und aus der dazu benötigten Brommenge auf die bereits an den Stickstoff gebundenen Valenzen des Schwefels im Schwefelstickstoff schlossen. Auch so zeigt sich klar, daß die 4 Schwefelatome nach außen, also gegenüber dem Stickstoff, zwölf Valenzen entfalten. Mit wieviel Wertigkeiten die Schwefelatome außerdem noch unter sich gekettet sind, darüber kann der Versuch ebenso wie die Ruffsche Ausführung nichts aussagen.

Für die ringförmige Formel (II) sprechend, erklären Ruff und Geisel selbst, das Ergebnis von Verseifungs-Versuchen mit Schwefelstickstoff. Die qualitative Untersuchung der mit alkalischen Mitteln vollzogenen Hydrolyse wies hauptsächlich Sulfit und Thio-sulfat neben sehr geringen Mengen von Sulfid auf. Die quantitative Auswertung dieser Verhältnisse stieß damals (1904) noch auf Schwierigkeiten, eine geeignete Methode zur Bestimmung der einzelnen Säuren vom Schwefel im Gemisch gab es noch nicht. Erst die eleganten Methoden von Kurtenacker¹⁵⁾ und seinen Schülern ermöglichten die quantitative Bestimmung, welche ergibt, daß der Verlauf einer Verseifung im alkalischen Medium nahezu durch die Bruttogleichung:



versinnbildlicht wird. Diese Formulierung wurde bereits von Fordos und Gélis gegeben, von Wosnessensky¹⁶⁾ erst kürzlich nachgeprüft. Das zugrunde liegende Zahlenmaterial ist aber schwer zugänglich, deshalb wurden eigene Verseifungsversuche angestellt, welche ebenfalls die Richtigkeit des obigen Reaktionsverlaufes ergaben.

Stellt man neben diesem die von K. und E. Jellinek¹⁷⁾ bewiesene Spaltung des Natriumhydrosulfits in wäßrigem Medium, welche die beiden Forscher mit der Gleichung:



wiedergeben, so sieht man deutlich eine Übereinstimmung in Art und Menge der Verseifungsprodukte, womit die zunächst formelle Betrachtung des Schwefelstickstoffs als cyclisches Nitril von 2 Mol. Disulfin-(Hydroschwefliger)säure zu einer experimentell begründeten Anschauung hinführt.

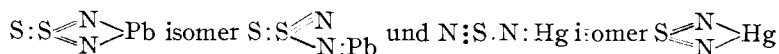
Die Untersuchung der mit Schwefelstickstoff und Bleijodid bzw. Quecksilberjodid, alles in flüssigem Ammoniak gelöst, entstehenden Niederschläge von der Zusammensetzung PbN₂S₂, NH₃ und HgN₂S, NH₃ glaubten nun Ruff und Geisel nicht mehr oder nur unter Annahme weitgehender Valenz-Verschiebungen mit der ringförmigen Formel (II) vereinen zu können. Ruff und Geisel betrachten beide Körper als Spaltstücke des Schwefelstickstoffs, stellen durch Hydrolyse mit flüssigem Chlorwasserstoff fest, daß in beiden Substanzen der Gesamt-Schwefel mit je 4 positiven Valenzen wirkt, und schließen aus der Farbe, sowie aus der Behandlung der Substanzen mit verdünnten Säuren, die zunächst kein Blei-

¹⁵⁾ Zusammenfassung s. A. Kurtenacker u. E. Goldbach, *Ztschr. anorgan. Chem.* **166**, 177 [1927].

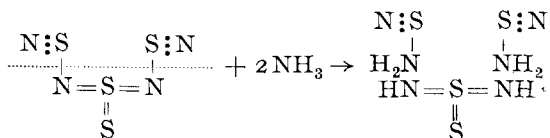
¹⁶⁾ S. Wosnessensky, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **59**, 221/32 [1927] (C. **1927**, II 1680).

¹⁷⁾ K. u. E. Jellinek, *Ztschr. physikal. Chem.* **93**, 335 [1919].

oder Quecksilbersulfid liefern, daß das Metall in beiden Fällen direkt an Stickstoff gebunden ist. Für die beiden Körper werden demgemäß die Formelbilder:

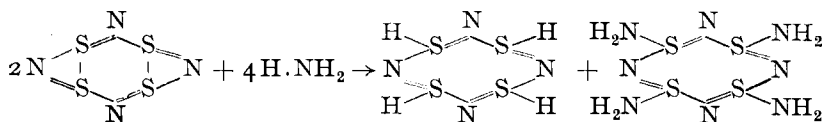


als zutreffend angesehen und aus ihnen wiederum auf die Schwefelstickstoff-Konstitution geschlossen, indem ihre Entstehung als ammonolytische Spaltung des Moleküls mit darauffolgender Salzbildung formuliert wird:



Diese kettenförmige Schwefelstickstoff-Formel erklärt, wie Ruff und Geisel selbst einräumen, nur schwer die Bildung von Sulfid und Thio-sulfat bei der alkalischen Hydrolyse. Doch war diese besonders in ihren Mengenverhältnissen nicht genügend bekannt, und so wurde der eben angeführten Kettenformel (III) ein gewisser Vorzug wegen ihrer besseren experimentellen Begründung gegenüber Formel (II) eingeräumt.

Wir hingegen möchten auf Grund genauerer Kenntnis der alkalischen Verseifung, vornehmlich aber wegen der aus dem $[\text{HSN}]_4$ folgenden ringförmigen Konstitution auch an dieser festhalten und die Versuchs-Ergebnisse von Ruff und Geisel mit Hilfe der Konstitutionsformel (II) anders deuten. Wir betrachten die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf den Schwefelstickstoff als keine Spaltung des Moleküls, sondern als eine Ammonolyse desselben, und zwar im Sinne folgenden Schemas:



In der absolut-ammoniakalischen Schwefelstickstoff-Lösung liegt also die von uns in ihrem Aufbau sichergestellte Verbindung $[\text{HSN}]_4$ neben einer noch hypothetischen von der Zusammensetzung $[\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SN}]_4$ vor. Die erste Verbindung setzt sich nun mit dem Bleijodid zum entsprechenden Bleisalz und die zweite zum Quecksilbersalz um, und man gelangt auch unter Zugrundelegung der ringförmigen Formel (II) zu den von Ruff und Geisel isolierten Salzen. Freilich mit dem zunächst augenscheinlichsten Unterschiede, daß diesen in der von uns formulierten Entstehung ein doppeltes bzw. vierfaches Molekulargewicht zukommt, sofern in flüssigen Ammoniak nicht eine Dissoziation des $[\text{HSN}]_4$ und des $[\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SN}]_4$ in die entsprechenden Monomeren stattfindet. Wegen der Unlöslichkeit der von Ruff und Geisel entdeckten Salze in den zur Molekulargewichts-Bestimmung üblichen Lösungsmitteln kann mit Hilfe der Molekulargewichte keine Bestätigung für das eben entwickelte Hydrolysen-Schema erbracht werden. Vielleicht gelingt dies auf Grund eines wesentlicheren Unterschiedes zwischen der Ruff'schen und unserer Formulierung: das von unserer Ansicht geforderte Bleisalz ent-

hält das Metall an Schwefel gebunden und nicht an Stickstoff, wie Ruff dies für sein Dithio-diimid-blei, PbN_2S_2 , NH_3 , verlangt. Die im Gange befindliche Untersuchung über Salze und Ester des $[HSN]_4$ soll darüber Aufschluß bringen.

Unabhängig davon scheint das Resultat dieser Arbeit zu sein, daß die Schwefelstickstoff-Konstitution besser ringförmig und als das cyclische Nitril von 2 Mol. Disulfinsäure zu deuten ist. Dafür spricht die Verseifung des Schwefelstickstoffs und die begründete Auffassung seines in gelinder Reaktion erhaltlichen Reduktionsproduktes. Die Existenz des letzteren, sowie seines Formaldehyd-Derivates läßt sich dagegen kaum mit der von Ruff und Geisel vorgeschlagenen Ketten-Struktur des Schwefelstickstoffs in Einklang bringen. Die einfachsten Umsetzungen des Schwefelstickstoffs mit den Halogenen Brom und Chlor, sowie die von Ruff und Geisel neu gefundenen Körper fügen sich zwanglos dem Bilde einer ringförmigen Schwefelstickstoff-Konstitution ein. Endlich lassen sich mit ihr neue Verbindungen voraussehen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Verbindung $[HSN]_4$.

10 g von dem nach Ruff und Geisel wesentlich verbesserten Schenck'schen Verfahren hergestellten Schwefelstickstoff werden in einen Liter-Rundkolben gebracht und in 300 ccm trocknen Benzols auf dem Wasserbade gelöst. Zu der fast noch siedend heißen Lösung gibt man allmählich eine ebensolche von 50 g umkrystallisierten Zinn(II)-chlorid in 75 ccm Alkohol (96-proz.). Es tritt heftiges Aufsieden ein, das man durch langsamen Zusatz der heißen Zinnlösung unterhält. Dabei färbt sich die ursprünglich rotgelbe Schwefelstickstoff-Lösung mehr und mehr heller, wird aber selbst bei erheblich größeren Zinn(II)-chlorid-Mengen nicht entfärbt, sondern bleibt grünlichgelb. Der nach dem ersten Zusatz ausfallende Niederschlag löst sich wieder und bleibt erst später bestehen. Nach beendigter Zugabe der Zinnlösung saugt man sofort noch heiß ab und gewinnt so einen hellbraunen Körper, den man zur Entfernung der Hauptmenge des Zinns so lange mit 1-n. Salzsäure rasch durchschüttelt, bis nach neuerlichem Auswaschen sich im Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff kein Zinn mehr nachweisen läßt, was nach 4–5-maligem Behandeln mit der Salzsäure gewöhnlich der Fall ist. Dann wäscht und trocknet man den Niederschlag mit Alkohol und Äther.

Aus drei Darstellungen dieser Art erhält man ungefähr 15 g mehr oder weniger gelbes Rohprodukt, das man mit 70 ccm Pyridin (Kahlbaum „rein“) übergießt. Dabei tritt schwache Erwärmung und Blaufärbung ein, die aber besonders bei leichtem Umschütteln rasch einer grünen und endlich rein gelben Lösung Platz macht. Vom Ungelösten wird durch ein glattes weiches Filter abfiltriert. etwas mit Pyridin nachgewaschen und zur klaren gelben Lösung 300 ccm trocknes Benzol unter stetem Schütteln der Lösung gegeben. Es fällt ein fast weißes Krystallmehl aus, das nach sofortigem Absaugen der überstehenden gelben Flüssigkeit, Nachwaschen mit Benzol, Alkohol und Äther abermals in Pyridin gelöst und nach eventuellem Filtrieren wieder mit Benzol ausgefällt wird. So gewinnt man aus 30 g Schwefelstickstoff etwa 10 g eines vollkommen farblosen, fein krystallinen Produktes, dem noch geringe Mengen sich durch den Geruch verratenden Pyridins anhaften.

Die Analyse der reinen Verbindung gestaltete sich einfach. Der Stickstoff wurde durch Erhitzen mit konz. Alkali als Ammoniak ausgetrieben, der Wasserstoff-Gehalt durch Elementaranalyse ermittelt und Schwefel nach C. Carius durch Behandeln mit roter rauchender Salpetersäure im Bombenrohr als Bariumsulfat bestimmt. Beim Einschließen der Substanz ist darauf zu achten, daß die Salpetersäure erst bei vollständig geschlossenem Rohr mit dem Körper (unter blauer Licht-Erscheinung) verpufft.

Die alkalische Verseifung geht dann am schnellsten von statten, wenn zur eingewogenen Substanz einige Stücke festen Ätzkalis gegeben werden und dazu wenig Wasser, so daß der Körper zuerst nur mit konz. Lauge in Berührung kommt, wodurch er sich bei gelinder Erwärmung rasch mit gelber Farbe löst. Erst später, wenn bereits alles in Lösung gegangen ist, verdünnt man mit weiteren Wasser-Mengen und treibt das entwickelte Ammoniak in die vorgelegte 0.1-n. Salzsäure über.

3.973 mg Sbst.: 1.239 mg CO₂, 7.964 mg H₂O. — 0.2237 g Sbst.: 1.0978 g BaSO₄. — 0.2349 g Sbst.: 1.1506 g BaSO₄. — 0.1000 g Sbst.: 21.19 ccm n₁₀-HCl. — 0.1000 g Sbst.: 21.17 ccm n₁₀-HCl.

HSN. Ber. C — , H 2.14, S 68.10, N 29.76.
Gef. „ 0.85, „ 2.24, „ 67.27, 67.40, „ 29.69, 29.66.

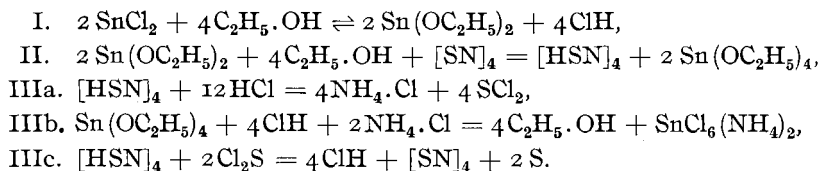
Der Kohlenstoff-Gehalt und die etwas größere Diskrepanz der gefundenen Schwefel-Werte mit dem theoretischen Wert sind auf geringe Mengen schwer entfernbaren Pyridins zurückzuführen.

Zur Molekulargewichts-Bestimmung wurde zuerst Aceton p. a. (Kahlbaum) mit einigen Messerspitzen Kaliumpermanganats mehrmals gut umgeschüttelt, über Nacht stehen gelassen und am nächsten Morgen abdestilliert. Die mittlere Fraktion wurde nach 1-tägigem Aufbewahren über Chlorcalcium abermals rektifiziert und das innerhalb $\frac{1}{10}^0$ übergehende Lösungsmittel zur Bestimmung benutzt.

0.3968 g Sbst. in 31.01 g Aceton: $\Delta = 0.115^0$. — 0.4295 g Sbst. in 30.78 g Aceton: $\Delta = 0.125^0$. — 0.3503 g Sbst. in 31.71 g Aceton: $\Delta = 0.107^0$.

Ber. [HSN]₃ = 141.2, [HSN]₄ = 188.3, [HSN]₅ = 235.5.
Gef. 200, 201, 186; Mittel: 196 statt 188 für K = 1800.

Bereits im theoretischen Teil wurde auf die geringe [HSN]₄-Ausbeute aus dem Schwefelstickstoff — etwa 30% — hingewiesen und störende Nebenreaktionen als Erklärung dafür gegeben. Eine durch Versuche belegte eingehende Begründung des Reaktions-Mechanismus bei der Reduktion vermögen wir noch nicht zu geben, doch soll durch einige Formeln eine Ansicht über den Reaktionsverlauf und damit für die geringe Ausbeute geäußert werden:



Bei der Reduktion ließ sich kein Aldehyd beobachten, auch wirkt heißer Alkohol allein auf eine benzolische Schwefelstickstoff-Lösung nicht reduzierend ein. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß an der hydrierenden Wirkung auch die Zinn(II)-Stufe beteiligt ist. Daß nun diese über ein noch unbekanntes Zinn(II)- und -(IV)-alkoholat in absolut wasser-freien Medien reagiert, ist hypothetisch. Doch mag für die Möglichkeit der Existenz derartiger Schwermetall-alkoholate, die man auch als Ester der entsprechenden Zinnsäuren ansehen kann, auf die neuerdings erfolgte Reindarstellung des

Ferriäthylats, $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, durch P. A. Thiessen und K. Koerner¹⁸⁾ und auf die Existenz eines Zinn(IV)-mercaptides, $\text{Sn}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$, hingewiesen¹⁹⁾ werden. Filtriert man bei der $[\text{HSN}]_4$ -Darstellung nicht sofort nach Ausfallen des ersten Niederschlages ab, so bekommt man wesentliche Mengen etwas später niederfallenden Zinn-ammonium-chlorids mit in den Niederschlag, das als solches eindeutig identifiziert werden konnte. Der beim Vorgang auftretende Chlorwasserstoff erscheint als der eigentliche Störenfried, er zersetzt bereits gebildetes Reduktionsprodukt zum größten Teile zu Schwefel(II)-chlorid, das seinerseits nochmals $[\text{HSN}]_4$, wahrscheinlich unter Schwefel- und Schwefelstickstoff-Bildung zerstört, die beide im Rohprodukt auftreten. Um diese üble Wirkung des Chlorwasserstoffs zu beseitigen, wurden manche, bislang erfolglose Versuche unternommen, so z. B. mit Natriumalkoholat, doch reagiert dieses nicht nur mit dem Zinn(II)-chlorid, vermutlich unter an sich unschädlicher Alkoholat-Bildung, sondern, wie schon Schenck²⁰⁾ erkannte, auch mit Schwefelstickstoff selbst in bisher ungeklärter Weise.

Formaldehyd-Derivat, $[\text{NS}.\text{CH}_2.\text{OH}]_4$.

0.94 g $[\text{HSN}]_4$, das sind 20 Millimole HSN, werden mit 10 ccm Formaldehyd (40-proz.) und 20 ccm 1-n. Natronlauge langsam erhitzt. Mit beginnendem Sieden entsteht eine Lösung, die man noch heiß filtriert und in einer Schale auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eindampft. Die ausgeschiedenen Krystalle saugt man auf der Nutsche ab, wäscht mit reinem, kaltem Wasser 3–4-mal nach und trocknet mittels mehrstündigen Durchsaugens eines Luftstromes. Man erhält so 1.4 g eines bereits analysenreinen Körpers.

Die Analyse wurde genau so wie die vom $[\text{HSN}]_4$ ausgeführt und lieferte folgende Werte:

4.362 mg Sbst.: 2.48 mg CO_2 , 1.52 mg H_2O . — 0.2292 g Sbst.: 0.6842 g BaSO_4 . — 0.200 g Sbst.: 24.92 ccm $n_{10}^2\text{-HCl}$.

$\text{NS}.\text{CH}_2.\text{OH}$. Ber. C 15.57, H 3.92, S 41.58, N 18.17.

Gef. „ 15.50, „ 3.90, „ 41.00, „ 18.07.

Das Molekulargewicht wurde mit Hilfe der Gefrierpunkts-Erniedrigung einer benzolischen Lösung des Formaldehyd-Derivats ermittelt:

0.1326, 0.2742 g Sbst. in 26.4 g Benzol: $\Delta = 0.083, 0.169^0$.

$[\text{NS}.\text{CH}_2.\text{OH}]_4$. Ber. M 308. Gef. M 308, 313.

Der in etwa 90-proz. Ausbeute erhaltene Körper bildet schneeweiße Blättchen, die in allen Solvenzien leicht löslich sind, mit Ausnahme von Wasser, das sie nur bei Siedehitze unter Zersetzung aufnimmt. Auch ist die Substanz — die man als cyclisches Nitril von 4 Mol. Oxy-methan-sulfinsäure auffassen kann — in wäßrigem Formaldehyd, dann in Natronlauge, aus der sie beim sofortigen Neutralisieren mit Salzsäure zum Teil wieder ausfällt, und in konz. wäßrigem Ammoniak löslich. Sie erscheint damit weitgehend dem Formaldehyd-Derivat der Blausäure, dem Nitril der Oxy-essigsäure, $\text{NC}.\text{CH}_2.\text{OH}$, ähnlich.

¹⁸⁾ P. A. Thiessen u. K. Koerner, Ztschr. anorgan. Chem. **180**, 65 [1929].

¹⁹⁾ Claesson, Journ. prakt. Chem. [2] **15**, 208 [1877].

²⁰⁾ R. Schenck, A. **290**, 178 [1896].

Wertigkeit des Schwefels gegenüber dem Stickstoff im [HSN]₄ und [SN]₄.

Zu diesen Versuchen wurde die betreffende Substanz mit festem, analysenreinem Kaliumbromat in den mit Schliff versehenen Zersetzungskolben des Bunsenschen Braunstein-Apparates eingewogen. Dann fügt man 3 g Kaliumbromid und 15 ccm 4-n. Schwefelsäure hinzu, setzt sofort das Ableitungsrohr auf und leitet die überschüssigen Bromdämpfe durch sehr vorsichtiges Erwärmen in die mit Wasser und 5 g Kaliumjodid beschickte Retorte. Man reguliert die Temperatur mittels ganz kleiner Flamme am besten anfangs so, daß weder wesentliche Brommengen in die Jodkalium-Lösung übertreten, noch diese in den Zersetzungskolben zurücksteigen kann, und zwar so lange, bis sämtlicher Schwefel gelöst, was nach etwa 1 $\frac{1}{2}$ —2 Stdn. der Fall ist. Dann erst treibt man das unverbrauchte Brom durch kurzes Kochen in die Retorte über, die, um Jodverluste zu vermeiden, von Anfang mit fließendem kaltem Wasser, besonders an der Eintrittsstelle der Bromdämpfe in die Kaliumjodid-Lösung, gut gekühlt war. Die Jod-Jodkalium-Lösung wird dann mit $n_{/10}$ -Thiosulfat titriert.

A. Angewandt: 92.1 mg SN und 0.4176 g KBrO₃; zurücktitriert 90.29 und 90.00 ccm $n_{/10}$ -Na₂S₂O₃. 92.1 mg SN sind 20 Millimole SN und 0.4176 g KBrO₃ = 150 ccm $n_{/10}$ -Brom. Brom-Verbrauch: 150.00—90.29 = 59.71 ccm $n_{/10}$ -Br, 150.00—90.00 = 60.00 ccm $n_{/10}$ -Br für 20 Millimole SN. Wertigkeit des S im SN gegenüber N: 2.99 und 3.00, Mittel: **3.00**.

B. Angewandt: 81.1 mg HSN und 0.3287 g KBrO₃; zurücktitriert 48.91 ccm $n_{/10}$ -Na₂S₂O₃. 78.7 mg HSN und 0.3487 g KBrO₃; zurücktitriert 58.75 ccm $n_{/10}$ -Na₂S₂O₃. Brom-Verbrauch: 40.2 und 39.8 ccm $n_{/10}$ -Br für 1 Millimol HSN. Wertigkeit des S im HSN gegenüber N und H: 1.98 und 2.02, Mittel: **2.00**.

Alkalische Verseifung des Schwefelstickstoffs.

Es wurde so gearbeitet, daß jeweils 10 Millimole SN (=0.4607 g) mit der angegebenen Laugen-Menge erhitzt wurden. Die zunächst intensiv gelbe Lösung wurde dabei plötzlich zu einer fast farblosen Flüssigkeit. Hierauf wurde noch einige Zeit — bis zu $\frac{3}{4}$ Stdn. — gelinde weiter erhitzt, abgekühlt und in einen 250-ccm-Meßkolben übergespült. In dieser Flüssigkeit wurden nach der Methode von Kurtenacker (loc. cit.) Sulfit, Thiosulfat und Sulfid nebeneinander bestimmt:

Nr.	Angew. Lauge	A	B	C	S''	S ₂ O ₃ ''	SO ₃ ''	Summe
1	20 ccm NaOH 2.64-n.	129.6	23.42	128.30	0.07	2.34	5.24	9.99
2	dgl.	129.0	23.12	127.4	0.08	2.31	5.21	9.91
3	150 ccm NaOH 0.2-n.	128.75	23.67	128.30	0.01	2.37	5.23	9.98

Hierin bezeichnen in Anlehnung an die Angaben von Kurtenacker die drei ersten Zahlenkolumnen ccm $n_{/10}$ -Jodlösung, und zwar A den Gesamtjodverbrauch für Sulfid, Thiosulfat und Sulfit, B nur die dem Thiosulfat entsprechende und C endlich die dem Thiosulfat und Sulfit entsprechende Menge Jod. Daraus ergeben sich durch einfache Rechnung die in den 3 folgenden Reihen verzeichneten Millimole Sulfid, Thiosulfat und Sulfit, die bei der Verseifung von 2 $\frac{1}{2}$ Millimolen Schwefelstickstoff unter den angegebenen Umständen sich bilden. Es sind 10 Milliatome Schwefel in Form von Schwefelstickstoff zur Analyse verwandt worden, welche, wie die letzte Tabellen-Spalte erkennen läßt, in Gestalt der 3 Säuren des Schwefels

wieder erscheinen. Man sieht, daß das Ergebnis der Verseifung von der angewandten Laugen-Konzentration unabhängig ist und in weiter Annäherung (4%) durch die Gleichung: $S_4N_4 + 6NaOH + 3H_2O = Na_2S_2O_3 + 2Na_2SO_3 + 4NH_3$ wiedergegeben werden kann. Die ihr entsprechende Formel: $2Na_2S_2O_4 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2NaHSO_3$ ist mit einer Genauigkeit von 3% durch K. und E. Jellinek (l. c.) als richtig erwiesen worden.

Bei der vorliegenden Untersuchung, die fortgesetzt wird, erfreute ich mich des steten fördernden Interesses von Hrn. Prof. O. Hönigschmid und der tätigen Mithilfe bei Versuchen durch Hrn. Dr. Hermann Holch. Ebenso bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung von Mitteln zum Studium des Schwefelstickstoffes und seiner Derivate zu großem Danke verpflichtet.

318. Edward de Barry Barnett und John Laurence Wiltshire: Über *ms*-Alkyl-anthracene und „Transannular-tautomerie“ (VI. Mitteil.).

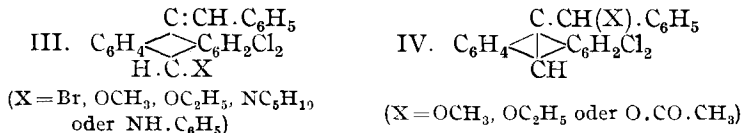
[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London, England.]

(Eingegangen am 15. Juni 1929.)

Barnett und seine Mitarbeiter¹⁾ zeigten, daß die *ms*-Alkylderivate des 1,5-Dichlor-anthracens bei der Bromierung reaktionsfähige Monobromverbindungen ergeben, die ohne Zweifel in der Hauptsache aus Verbindungen mit Alkylden-Struktur bestehen (I, X = Br). Von diesen leitet sich eine Reihe „farbloser“ Derivate ab (I, X = OH, O.CO.CH₃, O.R etc.), die jedoch bei der Behandlung mit Säuren in gelbe Isomere (II) übergehen:



Ein ähnliches Verhalten wurde von Cook²⁾ bei den Monobrom-Derivaten des 1-Chlor- und 4-Chlor-9-benzyl-anthracens beobachtet, und es hat sich jetzt gezeigt, daß sowohl das „farbloser“, wie das „gelber“ Isomere aus dem Monobrom-Derivat des 1,4-Dichlor-9-benzyl-anthracens erhalten werden kann, obgleich in diesem Fall die Umwandlung mit so großer Leichtigkeit vonstatten geht, daß nur die Methoxy- und Äthoxy-Verbindungen sowohl in der „farbloser“ (III), wie in der „gelber“ (IV) Form gewonnen werden konnten:



Die Isomerisation ist von Cook³⁾ einer Ionisierung von X zugeschrieben worden, der ein Übergang der positiven Ladung des Kations vom *ms*- zum ω -Kohlenstoffatom folgt („Elektromerrie“). Als Stütze dieser Hypothese

¹⁾ B. 59, 1429, 2863 [1926], 60, 2353 [1927], 61, 314 [1928], 62, 423 [1929].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2798.

³⁾ B. 60, 2366 [1927].