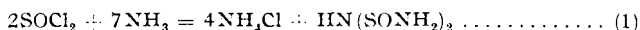


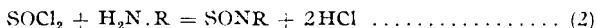
12. Peter W. Schenk: Über das Thionylimid SONH.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg / Pr.]
(Eingegangen am 4. Dezember 1941.)

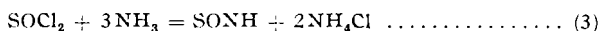
Die Umsetzung zwischen Thionylchlorid und Ammoniak ist zum letzten Male eingehend im Jahre 1911 von F. Ephraim und H. Piotrowski¹⁾ untersucht worden. Diese Autoren gingen dabei im Gegensatz zu früheren Forschern, die die Reaktion teils in der Gasphase teils in indifferenten Lösungsmitteln studierten, so vor, daß sie Thionylchlorid in flüssiges Ammoniak eintropften, wobei unter lebhafter Reaktion eine Rotfärbung des letztgenannten eintrat. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks hinterblieb eine zinnoberrote Masse, deren Extraktion mit Alkohol eine rote Lösung ergab, während Ammoniumchlorid zurückblieb. Nach Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterblieb eine gelbrote Masse, aus deren wäßriger Lösung mit Silbernitrat das Silbersalz der Imidodisulfinsäure gewonnen wurde. Aus diesem Ergebnis zogen Ephraim u. Piotrowski den Schluß, daß die Reaktion zwischen SOCl_2 und NH_3 nach der Gleichung



verläuft. Durch Verseifung des so gebildeten Diamids der Imidodisulfinsäure entsteht diese Säure selbst, deren Trisilbersalz $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Ag})_2$ sie in der oben geschilderten Weise isolieren konnten. Das gleiche Silbersalz wurde auch aus dem Reaktionsprodukt zwischen SO_2 und NH_3 dargestellt. Nun hatten Michaelis und seine Mitarbeiter²⁾ den Nachweis geführt, daß bei der Umsetzung aromatischer Amine mit SOCl_2 nach der Gleichung



Thionylamine entstehen. Es gelang ihnen auch auf dem Umweg über die aromatischen Thionylamine solche der aliphatischen Reihe zu erhalten, z. B. aus Thionylanilin und Methylamin, das Thionylmethylamin. Damit aber schien die Möglichkeit gegeben zu sein, daß die Umsetzung zwischen Ammoniak und Thionylchlorid primär nicht in der oben formulierten komplizierten Weise verläuft sondern nach der wesentlich einfacheren Gleichung



zu dem Imid der Schwefligen Säure führt. Durch Anlagerung von überschüssigem Ammoniak an dieses primär gebildete Thionylimid könnte dann das Ephraimsche Imidodisulfinamid entstanden gedacht werden. Eine solche Ammoniak-anlagerung ist durchaus zu erwarten, wenn man bedenkt, daß das Thionylimid als Ammonoschwefeldioxyd aufgefaßt werden kann, daß sich in der gleichen Weise, wie SO_2 sich in Wasser hydratisiert, in Ammoniak „ammoniakatisieren“ sollte. Um den Nachweis der Bildung dieses Thionylimids zu führen, mußte deshalb jeder Überschuß an Ammoniak vermieden werden. In Analogie zum Schwefeldioxyd mußte man erwarten, daß das gesuchte Thionylimid ein Gas sein würde.

¹⁾ B. **44**, 379 [1911].

²⁾ A. Michaelis u. O. Storbeck, A. **274**, 187 [1893].

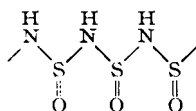
Aus diesem Grund schien es angezeigt, die Reaktion in der Gasphase zu untersuchen, und wegen der vermutlichen Zersetzlichkeit der erwarteten Verbindung mußte das Reaktionsprodukt möglichst rasch aus der Reaktionszone entfernt werden, was am besten erreicht wurde, wenn man die beiden Reaktionspartner im Vakuum aufeinander einwirken ließ.

Die Vorversuche wurden deshalb wie folgt durchgeführt: Durch den einen Schenkel eines T-Rohres strömte Thionylchlorid-Dampf und durch den anderen Ammoniak, während der dritte über einen 2—3 l fassenden Kolben und eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle mit einer Pumpe verbunden war. In dem T-Rohr trat an der erweiterten Vereinigungsstelle der beiden Gase eine lebhaft, von starker Wärmeentwicklung begleitete Reaktion unter Abscheidung von Ammoniumchlorid ein. In der gekühlten Falle kondensierte sich ein schwach gefärbter Stoff. Nahm man nach Beendigung des Versuchs die Kühlung fort, so wurde das Kondensat rasch rot und nach längerem Stehenlassen bei Zimmertemperatur braun. Arbeitete man mit einem Überschuß von Ammoniak, so war das Reaktionsprodukt in der Falle völlig frei von Halogen. Eine Untersuchung des in dem T-Rohr abgeschiedenen Ammoniumchlorids zeigte, daß dieses völlig frei von Schwefel war. Aus diesen Befunden war der Schluß zu ziehen, daß bei der Umsetzung zwischen Thionylchlorid und Ammoniak unter Herausnahme des gesamten Halogens eine flüchtige Schwefelverbindung entstanden sein mußte, die nicht SO_2 sein konnte, da in diesem Falle ja die äquivalente Menge Schwefel in dem Ammoniumchlorid hätte gefunden werden müssen. Danach konnte die Reaktion nur entweder zum Thionylamid oder Thionylimid geführt haben. Welche der beiden Substanzen entstanden war, konnte nur die quantitative Untersuchung der Reaktion ergeben. Immerhin erschien die Bildung des ersteren wegen der beobachteten Flüchtigkeit der Verbindung ziemlich unwahrscheinlich. Man durfte deshalb mit Sicherheit annehmen, daß die Reaktion nach der Gleichung 3 verläuft.

Die quantitative Untersuchung der Reaktion erhärtete diese Annahme. Es wurde dabei so vorgegangen, daß man das Thionylchlorid mit einer zur Umsetzung nach obiger Gleichung nicht ganz ausreichenden Menge Ammoniak reagieren ließ und das in der Falle kondensierte Reaktionsprodukt analysierte. Es enthielt dann naturgemäß Chlor. Unter der Annahme, daß dieses als nicht umgesetztes SOCl_2 in die Falle gelangt war, sollte nach Abzug der entsprechenden Menge Schwefel von dem gefundenen Schwefelwert der Rest zu dem gefundenen Stickstoff im molaren Verhältnis 1 : 1 stehen, wenn die Reaktion nach obiger Gleichung verlief. Das war in der Tat der Fall. Nachdem somit die Bildung des Thionylimids als primäres Reaktionsprodukt sichergestellt erschien, wurde daran gegangen, dieses in Substanz zu isolieren und in möglichst reinem Zustande zu gewinnen. Da diese Versuche von Erfolg begleitet waren, kann auf eine Wiedergabe einzelner Ergebnisse der soeben geschilderten Versuche verzichtet werden.

Zur Reindarstellung des Thionylimids wurde eine Apparatur benutzt, die im Versuchsteil näher beschrieben ist. Sie erlaubte gemessene Mengen der Reaktionspartner unter konstanten Strömungs- und Druckbedingungen in den der obigen Gleichung entsprechenden Verhältnissen aufeinander einwirken zu lassen und das Reaktionsprodukt zu wägen und zu analysieren. Da die Mengen der Reaktionspartner bekannt waren, konnte der quantitative Verlauf der Reaktion nochmals genau untersucht werden;

er wurde der angeführten Gleichung 3 entsprechend gefunden. Ließ man die dieser Gleichung entsprechenden Mengen aufeinander einwirken, so enthielt das Reaktionsprodukt in der Falle Halogen kaum in Spuren. Es war farblos und schmolz bei -85° zu einer farblosen Flüssigkeit. Die Analyse der Substanz ergab ein Verhältnis von Stickstoff zu Schwefel wie 1 : 1. Da die Substanz zur Analyse eingewogen werden konnte, wurde auch der Prozentgehalt der einzelnen Partner bestimmt und der Theorie entsprechend gefunden. Erwärmt man die Flüssigkeit auf etwa -60° so trübt sie sich plötzlich unter Gelbfärbung und wird fest, was offenbar als Polymerisation zu deuten ist. Diese Polymerisation dürfte zwanglos als Bildung von ketten- oder ringförmigen Gebilden aus aneinandergereihten $=\text{SO}$ und $=\text{NH}$ -Gruppen aufzufassen sein, etwa nach dem Schema



wie solche ja schon im Imidodisulfinsäureamid vorlagen. Diese Auffassung erklärt auch die Beobachtung, daß das monomere Thionylimid in Gegenwart auch nur geringer Mengen überflüssigen Ammoniaks ohne zu schmelzen sogleich polymerisiert. Läßt man diese Polymerisation langsam bei -70° vor sich gehen, so wird eine glasklare gelbbraune, an Bakelit erinnernde Masse erhalten. Bei weiterem Erwärmen wird diese Masse blutrot, bläht sich etwas auf und wird schließlich braun. Nimmt man die Erwärmung der Flüssigkeit unter kräftigem Pumpen über eine zweite mit flüssiger Luft gekühlte Falle vor, so kann man einen erheblichen Teil in die zweite Falle abdestillieren. Die Analyse des Destillats ergibt die gleiche Zusammensetzung. Man darf also schließen, daß das Thionylimid bei -70° einen beträchtlichen Dampfdruck in der Größenordnung von einigen Millimetern Hg besitzt. Eine genaue Bestimmung der Dampfdrucke konnte bisher wegen der während der Messung eintretenden Polymerisation nicht durchgeführt werden. Um über den Molekülzustand des Thionylimids in der Gasphase Aufschluß zu erhalten — es erschien möglich, daß eine gewisse Assoziation in der Gasphase vorlag — wurden Gasdichtebestimmungen durchgeführt. Es wurde dabei in ähnlicher Weise vorgegangen, wie dies kürzlich beim Schwefelmonoxyd³⁾ beschrieben wurde. Die für das Thionylimid bei 5 mm Druck gefundenen Werte von 61 und 68 liegen dem berechneten Werte von 63 so nahe, daß von einer merklichen Assoziation unter diesen Bedingungen nicht gesprochen werden kann.

Thionylimid ist in den bekannten organischen Lösungsmitteln (Petroläther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff im polymerisierten Zustand) unlöslich. Rasch wird es von Methanol oder Äthylalkohol gelöst, doch konnte hier nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob dies nicht durch eine Umsetzung mit dem Lösungsmittel verursacht war. Ebenso unlöslich ist es in Aceton. Falls dieses nicht sehr sorgfältig getrocknet war, trat nach kurzer Zeit reichliche Abscheidung eines weißen Stoffs ein, dessen Analyse zeigte, daß auf ein Aceton ein Thionylimid in Reaktion getreten war. Der zunächst aufgetauchten Vermutung, daß durch Hydrolyse des Thionylimids Ammoniumbisulfid entstanden sein könnte, das sich mit Aceton vereinigt hätte,

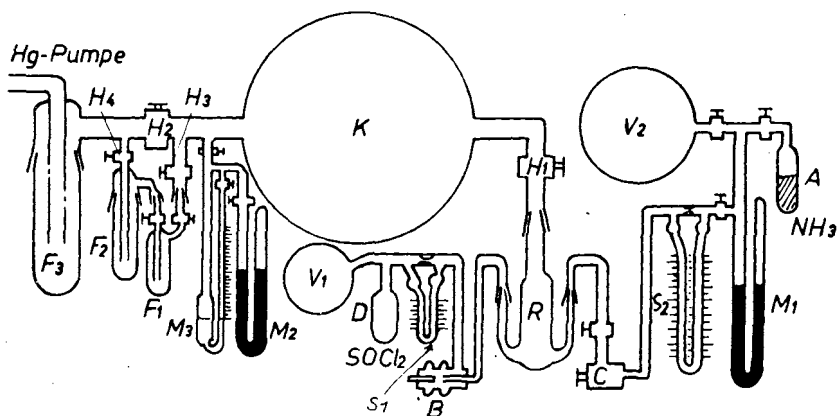
³⁾ P. W. Schenk, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **248**, 297 [1941].

steht der Befund der Gesamtanalyse entgegen, die der Zusammensetzung $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{SONH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprach, während sich für die Acetonammoniumbisulfit-Verbindung ein Gehalt von $2\text{H}_2\text{O}$ ergeben müßte.

Beschreibung der Versuche.

1) Darstellung des Thionylimids.

Die zur Darstellung des Thionylimids benutzte Apparatur ist in der Abbildung schematisch wiedergegeben. In einer Ampulle A befindet sich über Natrium getrocknetes fl. Ammoniak. Über ein Feinregulierventil C kann es in das Reaktionsgefäß R eintreten. Ein Strömungsmesser S_2 , ein Manometer M_1 und ein Pufferkolben V_2 dienen dem Zweck eine gemessene Menge NH_3 unter konstanten Bedingungen in das Reaktionsgefäß R einströmen zu lassen. Der Dampf des in D in Eis befindlichen Thionylchlorids strömt durch ein Bodenstein-Ventil B nach R. Der Strömungsmesser S_1 war ebenso wie S_2 mit Bromnaphthalin gefüllt. Beide waren so geeicht worden, daß die in einer



Abbild.: Apparat zur Darstellung von Thionylimid.

bestimmten Zeit nach F_1 geströmte Menge SOCl_2 bzw. NH_3 gewogen wurde. Das Reaktionsgefäß R war mit Hilfe von Schlifften abnehmbar angeordnet. Von ihm aus strömte das Reaktionsprodukt über einen Kolben K und einen Hahn H_2 nach einer Falle F_3 , die ihrerseits mit einer Hg-Pumpe in Verbindung stand. F_1 stellt eine abnehmbare Falle dar, die vor dem Versuch in evakuiertem Zustand gewogen werden kann. M_3 ist ein Bromnaphthalin-Manometer, das mit Hilfe des Hg-Manometers M_2 geeicht wurde.

Der Gang eines Versuchs ist folgender: Nachdem die Apparatur völlig evakuiert, die Wägefalle gewogen und wieder angesetzt ist, erwärmt man das in A befindliche NH_3 auf seinen Siedepunkt durch ein untergestelltes Temperaturbad und stellt mit Hilfe des Ventils C und des Strömungsmessers S_2 die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit ein (bei den vorliegenden Versuchen meist 33 ccm/Min.) In gleicher Weise wird nach Anbringen einer Eiskühlung bei D die Strömungsgeschwindigkeit des SOCl_2 mit Hilfe von S_1

an dem Ventil B auf den der Umsetzungsgleichung entsprechenden Wert einreguliert. Nun kühlt man F_1 mit flüssiger Luft, öffnet die Hähne H_3 und H_4 und schließt H_2 . Gleichzeitig wird eine Stoppuhr in Bewegung gesetzt. Nach einer bestimmten Zeit (meist 3—5 Min.) werden H_3 sowie die Hähne der Wägefalle geschlossen. Nach dem Temperieren wird diese gewogen. Wurden genau stöchiometrische Verhältnisse eingestellt, so ist das Kondensat farblos und zeigt den oben mitgeteilten Schmelzpunkt, der angenähert in der Weise bestimmt wurde, daß die Substanz aus der flüssigen Luft sofort in ein sich langsam erwärmendes Temperaturbad gebracht wurde. Wurde mit einem wenn auch geringen Ammoniaküberschuß gearbeitet, so färbte sich die Substanz ohne zu schmelzen alsbald nach dem Entfernen der Kühlung tiefrot.

Versuchsergebnisse: Bei einem 4 Min. dauernden Versuch strömen entsprechend den Eichungen der Strömungsmesser 102 mg NH_3 und 2.38 mg $SOCl_2$ in das Reaktionsgefäß ein (2 M.M. $SOCl_2$ und 6 M.M. NH_3). Entsprechend der Gleichung 3 sollten sich in der Falle F_1 2 M.M. $SONH = 126$ mg befinden. Gefunden wurden bei drei Versuchen 121, 126 und 125 mg. In einem 5-Min.-Versuch 161 (ber. 158) und in einem 3-Min.-Versuch 100 (ber. 95). Die Analyse der in der Falle befindlichen Verbindung wurde in der Weise durchgeführt, daß eine salpetersaure Permanganatlösung eingesaugt, diese nach dem Ausspülen mit H_2O_2 entfärbt und mit $AgNO_3$ auf Halogen geprüft wurde. Eine u. U. eintretende Trübung wurde abfiltriert und gewogen. In den meisten Fällen waren die Mengen kaum wägbar. Hierauf wurde das durch die Oxydation mit Permanganat gebildete Sulfat mit Bariumnitrat gefällt und wie üblich bestimmt. Der durch die Fällung in salpetersaurer Lösung unvermeidliche Fehler in der Sulfat-Bestimmung mußte in Kauf genommen werden, wenn ohne allzu große Umstände eine Gesamtanalyse der Substanz in einer Probe durchgeführt werden sollte. Das Ammoniak wurde durch Destillation im Filtrat der Schwefel-Bestimmung in üblicher Weise bestimmt. Um die durch dieses rohe Analysenverfahren bedingten Fehler zu vermeiden, wurde in einigen Fällen auf die Gesamtanalyse verzichtet und die Oxydation mit rauchender HNO_3 an Stelle von Permanganat durchgeführt. Nach Vertreiben der HNO_3 wurde dann das Sulfat wie üblich bestimmt.

Analysenbeispiel. Schwefel-Bestimmung: Einwaage 125 mg. Gef. 65 mg S (ber. 64 mg); Stickstoff-Bestimmung: Einwaage 121 mg. Gef. 26.3 mg N (ber. 26.9 mg).

2) Molekulargewichts-Bestimmung.

Nach Eichung des Bromnaphthalin-Manometers (1 mm Hg = 15.5 Teilstr.) wurde das Volumen der Apparatur zwischen den Hähnen H_1 , H_2 und H_3 einschließlich des Bromnaphthalin-Manometers in der Weise ermittelt, daß ein mit Wasser ausgewogener und mit Luft von Atmosphärendruck gefüllter Hilfskolben an die evakuierte Apparatur angeschlossen wurde. Nach dem Ausgleich des Drucks wurde dieser gemessen. In bekannter Weise ergab sich so das unbekannte Volumen zu 6300 ccm. Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen wurden als Kontrollversuche die Mol.-Gewichte des NH_3 und des $SOCl_2$ bestimmt. Diese wurden zu 16.3 bzw. 117.5 gefunden, was mit den theoretischen Werten bestens übereinstimmt. Die Mol.-Gew.-Bestimmung des $SONH$ ging dann in der Weise vor sich, daß nach dem

Einstellen konstanter Strömungsverhältnisse bei stöchiometrischer Zusammensetzung der Gase der Hahn H_2 und nach genau 4 Min. auch H_1 geschlossen wurde. Nun wurde der Druck an dem Bromnaphthalin-Manometer abgelesen. Beim ersten Versuch ergaben sich 5.6 mm, beim zweiten 5.4 mm. Die Temperaturen betragen beim ersten Versuch 22° beim zweiten 24° . Die gewogener Substanzmengen, die sich nach dem Auspumpen über die Wägefalle in dieser befanden, betragen 114 bzw. 125 mg. Hieraus ergeben sich die Molekulargewichte von 61 resp. 68 gegenüber einem berechneten Wert von 63.

3) Eigenschaften des Thionylimids.

Zur Ermittlung des Schmelzpunkts sowie des sonstigen Verhaltens des Thionylimids wurden größere Mengen in 40—50 Min. dauernden Versuchen in der Schliffalle F_2 kondensiert. Der Schmelzpunkt wurde, wie schon oben angedeutet durch Erwärmen in einem Kältebad zu etwa -85° ermittelt. Nach dem Schmelzen wurde über die gekühlte Wägefalle F_1 kräftig abgepumpt. Im Verlauf 1 Stde. destillierte kaum etwa $1/100$ der Menge nach F_1 . Die Substanz in der Schliff-Falle war inzwischen, obwohl die Temperatur noch etwa -70° betrug, zu einer glasklaren gelbbraunen Masse erstarrt. In einem weiteren Versuch wurde rasch unter Pumpen über F_1 auf etwa -60° erwärmt. Nach 5 Min. war die Substanz in F_2 fest. Es war jedoch schätzungsweise etwa $1/10$ der Substanzmenge nach F_1 übergegangen. Die Analyse des Destillats (68 mg) ergab fast völlige Freiheit von Halogenen und den innerhalb der Fehlergrenzen mit dem theoretischen übereinstimmenden Wert.

Die Löslichkeits-Versuche wurden im allgemeinen mit dem polymerisierten Produkt vorgenommen. Sie ergaben die schon oben mitgeteilte Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln. Einzig bei Aceton wurde noch ein Versuch in der Weise vorgenommen, daß sorgfältig getrocknetes Aceton im Vak. auf das frisch dargestellte SONH aufkondensiert wurde. Beim Auftauen beider bildeten sich 2 Schichten. Beim Umschütteln trübte sich das Ganze, und es schieden sich ganz geringe Mengen weißer Flöckchen ab, die aber zur Analyse nicht ausreichten. Nach längerem Stehenlassen färbte sich die Lösung braun. Anders verlief der Versuch, als man gewöhnliches, nicht getrocknetes Aceton auf das polymerisierte SONH einwirken ließ. Hier schied sich eine größere Menge ab. Nach Abfiltrieren erfolgte im Filtrat alsbald eine erneute Fällung. Die Substanz wurde vor der Analyse im Hochvakuum bei 30° getrocknet.

SONH.C₃.CO.C₃.H₂O. Ber. C 25.9, H 6.5, N 10.1, S 23.0.
Gef. „ 25.4, 25.6, „ 6.2, 6.6, „ 10.0, „ 23.7.

Hrn. Prof. Dr. R. Schwarz danke ich für sein Interesse an der vorliegenden Untersuchung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Apparaten.