

Derivate des Pyrosulfamids.

Von

E. Hayek, A. Engelbrecht und F. Wagner.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 15. Mai 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1952.)

Während das Diamid der Schwefelsäure, Sulfamid, schon lange bekannt ist und wegen seiner Analogie zum Harnstoff auch in letzter Zeit mehrfach untersucht wurde, ist das Diamid der Dischwefelsäure, $S_2O_5(NH_2)_2$, welches kurz Pyrosulfamid genannt werden kann, bisher weder isoliert noch in Derivaten beschrieben worden. Seine Darstellung schien uns im Hinblick auf die in gewissem Grad vorauszusehende saure Funktion der Amidwasserstoffatome und die Frage der Stabilität der Sauerstoffbrücke von Interesse.

Die zur Darstellung der Säureamide übliche Methode der Umsetzung des Chlorids, hier $S_2O_5Cl_2$, mit Ammoniak hat bereits 1838 *Rose*¹ versucht, das Reaktionsprodukt, welches das gesuchte Amid und NH_4Cl enthalten sollte, ergab jedoch nicht das erwartete Analysenergebnis. Wie wir feststellten, ist dies dadurch begründet, daß nicht das freie Amid entsteht, sondern nach $S_2O_5Cl_2 + 6 NH_3 = S_2O_5(NH)_2(NH_4)_2 + 2 NH_4Cl$ das Diammoniumsalz, so daß das Verhältnis S : N im Reaktionsprodukt nicht, wie *Rose* erwartete, 1 : 2, sondern 1 : 3 ist, im übrigen in ziemlicher Übereinstimmung mit der Analyse von *Rose*, die er aber nicht zu deuten wußte.

Es ergibt sich bereits durch diese Reaktion, daß das Pyrosulfamid eine ziemlich starke zweibasische Säure darstellt, verursacht durch den Einfluß der stark die Elektronen beanspruchenden Gruppe S_2O_5 und Positivierung des Wasserstoffs. Der saure Charakter des Amids wird bestätigt durch die neutrale Reaktion der frisch bereiteten wäßrigen Lösung des Ammonsalzes, die in der Kälte ziemlich stabil ist und nur durch Ansäuern oder Alkalischemachen und Kochen rasch Hydrolyse erleidet.

¹ *H. Rose*, Pogg. Ann. 44, 281 (1838).

Die relative Stabilität der neutralen wäßrigen Lösung, die insbesondere auch durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt wurde, läßt Umsetzung des Ammonsalzes mit anderen Kationen unter Bildung schwerer löslicher Salze, z. B. des Silbers und Bariums, zu. Andererseits macht die rasche Hydrolyse in saurer Lösung die Gewinnung des freien Amids durch Umsetzung mit einer starken Säure in wäßriger Lösung unmöglich. Darüber hinaus ist es aber auch nicht gelungen, durch trockene Umsetzung bzw. in wasserfreiem Medium das freie Amid herzustellen. Es verhält sich somit ähnlich wie die Imidosulfonsäure, die Nitrilosulfonsäure und das Trisulfimid, die alle ebenfalls nur als Salze bekannt sind.

Da der Verlauf der Hydrolyse für alle weiteren Umsetzungen von Bedeutung ist, wurde er näher untersucht. Es bildet sich bei der Hydrolyse in neutraler Lösung aus dem Ammonsalz unter NH_3 -Abspaltung zunächst das nicht isolierte Diammonsalz der Amidopyrosulfonsäure, welches dann erst unter Aufbruch der Sauerstoffbrücke in Ammoniumamidodisulfonat und Ammoniumhydrogensulfat weiter gespalten wird:

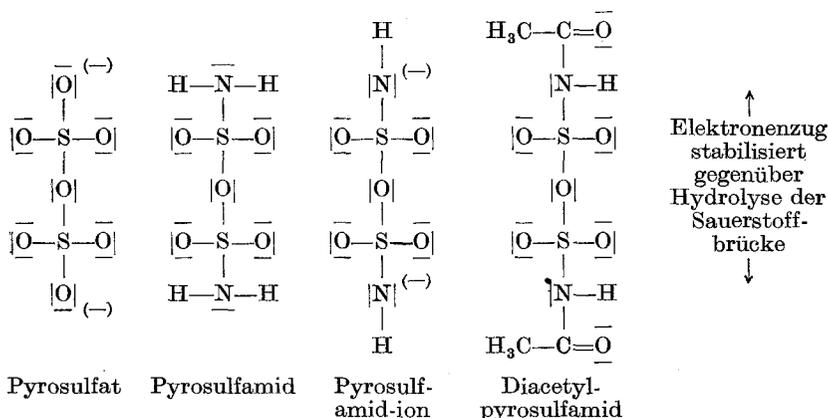


In analoger Weise führt die Hydrolyse im alkalischen Medium über das Dinatriumsalz der Amidopyrosulfonsäure zu Natriumamidodisulfonat und Natriumsulfat. Die stufenweise Abgabe des Ammoniaks und die Tatsache der unsymmetrischen Aufspaltung beweisen diesen Reaktionsverlauf.

Die Feststellung, daß die Hydrolyse in saurer Lösung leichter vor sich geht als in neutraler, ist charakteristisch für das Verhalten der Sauerstoffbrücken zwischen Schwefelatomen gegenüber denen der Isopolysäuren bildenden Metalle. Diese bilden sich bekanntlich in saurer Lösung bevorzugt, während das Stabilitätsmaximum beim Pyrosulfamid wie bei den Pyrosulfaten in der Lösung der neutralen Salze liegt. Daß ein Gleichgewicht analog den Chromaten zwischen Sulfat und Pyrosulfat in wäßriger Lösung nicht besteht, wurde vor einiger Zeit nachgewiesen².

Die größere Stabilität in der Lösung von Pyrosulfat und Pyrosulfamid in Form der Salze bedeutet eine Abhängigkeit von zunehmender Elektronendichte an den Enden des Ions. Hiermit stimmt überein, daß von den zwei hergestellten organischen Derivaten die Diacetylverbindung wegen des stark negativen, Elektronen beanspruchenden Charakters dieser Gruppe stabiler ist als die Diphenylverbindung Pyrosulfanilid. Die folgenden Elektronenformeln mögen dies erläutern.

² G. Gockler und R. J. Meland, Minnesota Acad. Sci. Proc. 6, 65 (1938).



Experimenteller Teil.

1. Darstellung des Diammoniumpyrosulfamids $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5(\text{NH})_2$.

Es wurde untersucht die Reaktion $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 + 4 \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5(\text{NH})_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ durch

- a) Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Pyrosulfurylchlorid in Benzol;
- b) Zutropfen des $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ in NH_3 -gesättigtes Chloroform;
- c) dasselbe in Benzol.

In allen drei Fällen mußte für sehr gute Kühlung und Rührung gesorgt werden, weil sonst mit dem weißen voluminösen Reaktionsprodukt eine gelbe Färbung auftrat, verursacht durch eine Redoxreaktion unter Bildung von SO_2 und Derivaten³.

Die Methode c ergab die besten Resultate.

Es wurden 1500 ccm wasserfreies Benzol unter Eis-Kochsalzkühlung mit NH_3 gesättigt und 50 g $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ in 1000 ccm Benzol gelöst, unter Rühren und NH_3 -Einleiten binnen 1 Std. zugetropft. Das feste Reaktionsprodukt (zirka 44 g) wurde in 100 ccm Wasser gelöst, filtriert und unter starker Eis-Kochsalzkühlung und Rührung tropfenweise Alkohol zugesetzt. Bei 50 ccm Zusatz begann die Ausfällung, nach 250 ccm Tropfenzusatz wurden Portionen von 5 bis 10 ccm zugegeben, insgesamt 500 ccm. Zu rasche Fällung führt zu ölgiger Abscheidung. Durch Waschen mit Alkohol und Äther wird anhaftendes NH_4Cl entfernt. Ausbeute 25,5 g, entsprechend 90% d. Th.

Farblose Kristalle, hygroskopisch, leichtlöslich: 32 g in 100 ccm Wasser bei 20°. Sehr wenig lösl. in Alkohol und Äther, unlösl. in Essigester.

Schmp. 264 bis 266° unter beginnender Ammoniakabspaltung.

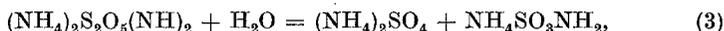
Analyse: Schwefel als BaSO_4 nach Kochen der salpetersauren Lösung mit NaNO_2 , Stickstoff nach *Kjeldahl*.

Ber. S 30,40, N 26,65.
Gef. S 30,45, 30,11, N 26,62, 26,40.

³ Vgl. *M. Goehring, H. W. Kaloumenos und J. Messner, Z. anorg. allg. Chem.* **264**, 48 (1951).

2. *Hydrolyse des Diammoniumpyrosulfamids.*

Beim Kochen der frisch bereiteten, zunächst neutral reagierenden Lösung entweicht Ammoniak, wobei saure Reaktion eintritt und nach Abkühlung und Versetzen mit salpetersaurer BaCl_2 -Lösung sofort BaSO_4 fällt, während in der gleichen Lösung ohne Kochen mit dem gleichen Reagens erst nach einigen Sek. eine Fällung beginnt. Es wird so nicht ganz die Hälfte des Gesamtschwefels gefällt (ber. 30,4%, gef. 14,3%). Nach Kochen mit verd. Natronlauge während 6 Stdn. wird annähernd die Hälfte des Schwefels fällbar (15,0%). Die andere Hälfte muß daher als Amidosulfonsäure vorliegen, die bekanntlich gegen Lauge stabil ist. Es tritt aber beim Kochen der neutralen Lösung kein einheitlicher Zerfall nach Gl. (1) und (2) ein, oder allein nach



da der Ammoniakverlust, der sich aus dem Gewicht des Trockenrückstandes einer bis zum Aufhören der NH_3 -Entwicklung gekochten Lösung ergibt, zwischen diesen Werten liegt. Die Tatsache, daß zuerst NH_3 entweicht, spricht dagegen, daß zu dieser Zeit bereits NH_4HSO_4 in etwas höherer Konzentration vorliegt. Man muß annehmen, daß die Hydrolyse zuerst nach Gl. (1) zum Diammonsalz der Amidopyrosulfonsäure führt, das dann in NH_4HSO_4 und $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ zerfällt.

Bei der Hydrolyse in salzsaurer Lösung wird das nach Gl. (1) entstehende NH_3 als NH_4Cl gebunden, so daß die zugesetzte Säure sich in Form des nach Gl. (2) gebildeten NH_4HSO_4 zur Gänze mit NaOH zurücktitrieren lassen muß. Dies konnte bestätigt werden: Die wäbr. Lösung von 0,2000 g des Diammonsalzes wurde mit 23,94 ccm $n/10$ HCl 15 Min. gekocht und nach Erkalten mit 23,63 ccm $n/10$ NaOH zurücktitriert.

Die Hydrolyse durch Kochen mit Lauge muß drei Viertel des Stickstoffs, nämlich mit Ausnahme des in der Amidosulfonsäure verbleibenden, in Freiheit setzen; entsprechend



Es wurde eine Einwaage von 0,2004 g mit 101,35 ccm $n/10$ NaOH gekocht und nach Erkalten mit 72,75 ccm $n/10$ HCl zurücktitriert, so daß 28,50 ccm Lauge = 0,1140 g verbraucht wurden, während sich entsprechend Gl. (4) 0,1144 g NaOH berechnen.

Interessant ist der zeitliche Verlauf der NH_3 -Abgabe beim Kochen mit einem Überschuß an Lauge, welcher nach 15 Min. zwei Drittel der insgesamt frei werdenden Menge betrug, während das letzte Drittel auch nach 4 Stdn. nicht vollkommen abgegeben war, wie sich aus folgenden Werten ergibt:

Einwaage 0,2305 g Diammonpyrosulfat.

Kochdauer	Verbrauch ccm $n/10$ HCl für das Destillat	% des Gesamtstickstoffs entsprechend
15 Min.	22,09	50,4
1 Std.	23,01	52,5
4 Stdn.	32,55	74,2
5 Stdn.	32,66	74,5

Das Freiwerden des Ammoniaks aus den Ammoniumionen geht offensichtlich wesentlich rascher vor sich als die Umwandlung des einen Amidstickstoffs in Ammoniak. Der zweite Amidstickstoff verbleibt letzten Endes im Amidosulfonat gebunden. Die Spaltung der S-O-S-Brücke unter Bildung von Amidosulfonat muß über die Vorstufe des Amidopyrosulfat-Ions führen —

das allerdings nicht lange beständig zu sein braucht — denn wenn die Brückenspaltung rascher als die Verseifung der Amidogruppe vor sich ginge, wären zwei Mole Amidosulfonat das Ergebnis.

Über den zeitlichen Verlauf der Hydrolyse des Diammonium-pyrosulfamids in Wasser gibt auch die Verfolgung der Leitfähigkeit guten Aufschluß. Es wurde bei verschiedenen Konzentrationen die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur gemessen, wo sie drei Tage lang innerhalb 1% konstant blieb. Durch Kochen tritt Verbesserung der Leitfähigkeit ein, die nach 6 Stdn. einen konstanten Endwert erreicht, der etwa 50% höher liegt. Dies entspricht der Reaktion $2 \text{NH}_4^+ + (\text{S}_2\text{O}_5(\text{NH})_2)^{-} + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NH}_4^+ + \text{HSO}_4^- + \text{SO}_3\text{NH}_2^-$ mit Vermehrung der Ionen von drei auf vier und zusätzlich Erhöhung der H-Ionenkonzentration durch sekundäre Spaltung von HSO_4^- .

Beispiele:

Konzentration	Widerstand in Ohm bei 25°	
	vor Kochen	nach Kochen
m/40	247	163
m/160	815	538
m/320	1516	1001

3. Silbersalz $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_5(\text{NH})_2$.

22 g Diammonsalz in zirka 100 ccm Wasser wurden mit AgNO_3 -Lösung in 10%igem Überschuß (durch 1 Tropfen HNO_3 sauer gemacht) versetzt. Die Fällung erfolgt erst durch langsame Neutralisation mit NH_3 , sie wird durch Alkoholzusatz vervollständigt. (Eventuell entstehende braune Fällung kommt von unreinem Diammonsalz — 4wertiger Schwefel — und kann durch rasche Fällung aus verdünnt salpetersaurer Lösung und Filtrieren entfernt werden.) Die weiße flockige Fällung wird beim Stehen — im Dunkeln — kristallin, sie wird nach Filtration mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 91%. Die Löslichkeit des Silbersalzes in Wasser bei 20° beträgt 0,171 g pro 100 ccm. Sie steigt stark mit der Temperatur, das Salz läßt sich aus kochendem Wasser umkristallisieren, erfährt also viel geringere Hydrolyse als das Ammonsalz.

Analyse:

Ber. Ag 55,29, S 16,40, N 7,18.

Gef. Ag (n. *Volhard*) 55,26, 55,18, S (als BaSO_4 n. Zers. m. Nitrit) 16,18, S (als BaSO_4 n. *Carius*) 16,31, N (n. *Kjeldahl*) 7,27, 7,11.

Die farblosen Kristalle sind gegen Kochen in Wasser weitgehend stabil, in Mineralsäuren löslich und werden dort hydrolysiert. Hierbei und mit Lauge wird nur der halbe Schwefel als Sulfat fällbar, die andere Hälfte liegt wieder als Amidosulfonat vor. Das Silbersalz löst sich in wasserhaltigem Pyridin, aus der Lösung läßt sich ein Anlagerungsprodukt $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_5(\text{NH})_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ durch Einengen oder Abkühlen der heißen Lösung in gut kristallisierter Form gewinnen. Diese Substanz gibt bei Zimmertemp. langsam das Pyridin ab. Die Analyse (nach *Volhard* bzw. *Kjeldahl*) ergab 34,90% Ag (ber. 34,47) und 11,0% N (ber. 11,18).

4. Bariumsalz $\text{BaS}_2\text{O}_5(\text{NH})_2$.

Die Fällung erfolgte analog dem Silbersalz, desgleichen die Analyse:

Ber. Ba 44,08, S 20,52, N 8,98.

Gef. Ba 43,58, 43,93, S 20,19, 19,93, N 9,02, 8,74.

Die farblosen Kristalle sind in Wasser von 20° weniger lösl. als das Silbersalz: 0,045 g in 100 ccm. In Mineralsäure leichtlösl. Die Hydrolyse verläuft wie beim Silbersalz.

5. Weitere schwerlösliche Salze.

In gleicher Weise wie beim Silber wurde ein Bleisalz isoliert, das sich durch besondere Schwerlöslichkeit auszeichnet. Die Analyse ergab jedoch, daß es sich um ein nicht näher bestimmtes basisches Salz handelt. Schwerlösliche Fällungen entstanden ferner noch mit Iwertigem Quecksilber und 2wertigem Zinn.

6. Versuche zur Darstellung des freien Amids $S_2O_5(NH_2)_2$.

Es wurde untersucht:

- a) Umsetzung des Silbersalzes, trocken, mit HCl;
- b) Umsetzung des Silbersalzes, trocken, mit HCN;
- c) Umsetzung von $S_2O_5Cl_2$ mit $HgNH_2Cl$ in trockenem Benzol.

Zu a. Das Silbersalz wurde, mit Glaswolle gemischt, locker in einen Liebig-Kühler gefüllt und die beim Durchleiten von sorgfältig getrocknetem HCl entwickelte Wärme durch Kühlung abgeleitet. Im abziehenden Gas konnte SO_2 festgestellt werden. Bei Extraktion des Reaktionsgemisches mit Essigester wurde zuerst eine gelbe bis rotbraune Substanz gelöst (4wertiger Schwefel?). Nach längerem Extrahieren fielen im Essigester blättchenförmige Kristalle aus. Die Analyse ergab, daß es sich um $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ handelt, welches als Mineral (Lettovicit) und als Bodenkörper im System $NH_3-H_2SO_4-H_2O$ bekannt ist⁴ und auch beim Behandeln von NH_4HSO_4 mit Alkohol entsteht⁵. Offenbar ist das aus der Umsetzung des Silbersalzes mit HCl zunächst entstehende freie Amid instabil und zersetzt sich in einer Redoxreaktion, wobei sich mit dem entstandenen Wasser Ammonhydrogensulfat bildet, welches durch den Essigester in das Triammonhydrogensulfat umgewandelt und als solches extrahiert wird. AgCl bleibt zurück.

Zu b. Die Umsetzung wurde in analoger Weise durchgeführt. Bei Extraktion mit Aceton wurde NH_4HSO_4 erhalten, während Essigester das gleiche Ergebnis wie oben zeitigte.

Zu c. $S_2O_5Cl_2$ wurde zu einer Aufschlammung von $HgNH_2Cl$ in Benzol zugetropft, wobei Erwärmung eintrat. Der Bodenkörper wurde abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Er erhielt noch nicht umgesetztes $HgNH_2Cl$. Extraktion mit Essigester ergab zunächst Gelbfärbung, dann wieder $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, das zwischen 228° und 235° u. Zers. schmolz.

7. *N,N'*-Diphenylpyrosulfamid (Pyrosulfanilid) $S_2O_5(NHC_6H_5)_2$.

20 ccm $S_2O_5Cl_2$ in 1500 ccm trockenem Benzol wurden innerhalb 45 Min. unter Kühlung und kräftiger Rührung in 45 ccm Anilin, gelöst in 1 l Benzol, zugetropft. Das feste Reaktionsprodukt wurde nach Filtration zur Abtrennung des Anilinchlorhydrats in heißem Alkohol gelöst, bei langsamem Abkühlen kristallisiert das gesuchte Amid schön aus. Zu langes Kochen in Alkohol kann Zersetzung verursachen.

Farblose Blättchen, Schmp: 205°. Bei weiterem Erhitzen Zersetzung unter Abspaltung von Anilin. In Wasser unlöslich, in heißem Wasser Hydrolyse. Wenig löslich in Benzol, Petroläther, CCl_4 .

⁴ P. Locuty und P. Lafitte, C. r. Acad. Sci. Paris 196, 1311 (1933).

⁵ H. B. Duncliff, J. chem. Soc. London 123, 477 (1923).

Analyse:

Ber. S 19,70, N 9,16, C 43,61, H 3,38. Gef. S 19,49, N 8,83, C 43,89, H 3,68.

8. *N,N'*-Diacetylpyrosulfamid $S_2O_5(NHCOCH_3)_2$.

Zu 4 g Disilberpyrosulfamid, in 150 ccm wasserfreiem Aceton suspendiert, wurden 2 g Acetylchlorid, in 50 ccm Aceton gelöst, unter Rührung und Eiswasserkühlung zugetropft. Nach Abfiltrieren des AgCl wurde die Lösung eingeeengt und die anfallenden Kristalle aus Äther umkristallisiert.

Farblose Kristalle, Schmp. 141°. In Wasser leichtlösl. Lösung in Kälte und Wärme beständig, auch nach Ansäuern. Erst Kochen in saurer oder alkalischer Lösung hydrolysiert. In Alkohol leichtlösl.

Analyse:

Ber. S (n. *Carius*) 24,60, N (n. *Kjeldahl*) 10,70. Gef. S 24,94, N 10,43.

Zusammenfassung.

Durch Umsetzung von Pyrosulfurylchlorid mit NH_3 in nichtwässrigem Lösungsmittel wurde $(NH_4)_2S_2O_5(NH)_2$, das Diammoniumsalz des Pyrosulfamids, erhalten. Das Pyrosulfamid erweist sich hierdurch und die neutrale Reaktion der Salzlösungen als ziemlich starke zweibasische Säure. Das freie Amid ist unbeständig. Schwerlösliche Salze des Silbers und Bariums und organische Derivate wurden isoliert und der Vorgang der Hydrolyse genauer untersucht.