

Zur Kenntnis des Thionylimids*

Von

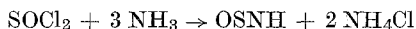
Peter W. Schenk, Eckart Krone¹ und Hermien Kartono-Soeratman²

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut
der Technischen Universität Berlin

Mit 1 Abbildung

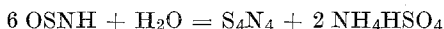
(Eingegangen am 7. April 1964)

Das durch Umsetzung von SOCl_2 mit NH_3 in der Gasphase nach



erhältliche gasförmige monomere Thionylimid wird erneut untersucht.

Es polymerisiert sich schon bei tiefen Temperaturen zu einer braunen beständigen Masse, die sich durch Erhitzen im Vak. mit guter Ausbeute wieder zum Monomeren depolymerisieren läßt. An der Luft wird das Polymere nach



zu Tetraschwefeltetranitrid hydrolysiert. Mit NH_3 bildet Thionylimid eine Additionsverbindung $\text{OSNH} \cdot \text{NH}_3$, die sich bei der konduktometrischen Titration mit KNH_2 in flüssigem NH_3 als zweibasige Säure, also das harnstoffanaloge Thionylamid, $\text{OS}(\text{NH}_2)_2$ erweist.

In einer älteren Mitteilung des einen von uns³ wurde über die Darstellung des Thionylimids durch Umsetzen von SOCl_2 mit Ammoniak in der Gasphase berichtet. Das nach der Gleichung (1)



gebildete Ammonchlorid bleibt im Reaktionsgefäß zurück, während das Thionylimid gasförmig abgepumpt und in einer mit flüssigem Stickstoff

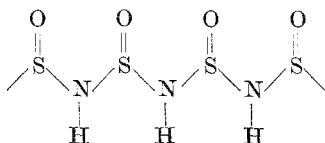
* Herrn Prof. Dr. *Erich Hayek* zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ *Eckart Krone*, Dissertat., Freie Universität Berlin 1960.

² *Hermien Kartono-Soeratman*, Dissertat., Freie Universität Berlin 1963.

³ *P. W. Schenk*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 94 (1942).

gekühlten Falle als farblose Masse auskondensiert werden kann. Die farblose Masse schmilzt, wie eine erneute Bestimmung ergab, bei -94° zu einer farblosen Flüssigkeit, die man anfangs auch noch bei niedrigen Temperaturen teilweise destillieren kann. Bald aber erstarrt sie zu einer glasklaren, anfangs farblosen, sich aber bald gelblich bis rötlich verfärbenden Masse. Schließlich hinterbleibt bei Zimmertemperatur eine braune, feste Substanz. Wir hatten angenommen, daß dem gasförmigen Thionylimid, dessen Molekulargewicht wir durch Gasdichtebestimmungen zu 63 ermittelt hatten, eine Struktur analog dem SO_2 zukäme, bei dem jedoch ein O-Atom durch die isostere NH-Gruppe ersetzt ist. Diese Annahme wurde durch *H. Richert*⁴ durch eine Untersuchung des IR-Spektrums bestätigt und erweitert. Der Winkel OSN wurde entsprechend dem des SO_2 zu 120° gefunden und die SO- und SN-Bindungsgrade ergaben sich zu 1,8 und 1,9. Der von uns für das braune Polymere gemachte Strukturvorschlag einer gewinkelten Kette entsprechend



wurde von *M. Becke-Goehring*⁵ und Mitarbeitern bestätigt. Von der gleichen Autorin⁶ wurde auch über ein gelbes Thionylimid berichtet, das durch Behandeln des Imidodisulfonamids mit flüssigem Chlorwasserstoff erhalten werden konnte. Es kristallisiert in gelben Kristallen aus dem flüssigen Chlorwasserstoff aus und polymerisiert zu der gleichen, oben beschriebenen braunen Masse, wie das von uns beschriebene Thionylimid. Es ist möglicherweise mit dem von uns beschriebenen farblosen Thionylimid identisch. Auch wir beobachteten gelegentlich beim Auftauen des farblosen Produktes eine Gelbfärbung.

Dies trat insbesondere dann ein, wenn kein Ammoniaküberschuß, sondern ein kleiner SOCl_2 -Überschuß vorhanden war.

Erhitzt man das durch längeres Stehen bei Zimmertemperatur erhaltene braune Polymere im Vakuum auf etwa 80° , so zerfällt es wieder, und es werden reichliche Mengen an Gasen abgegeben, die sich in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle zu dem farblosen Thionylimid kondensieren lassen, von dem man ausgegangen ist. Man erhält je nach den Versuchsbedingungen etwa 40% des Monomeren wieder zurück.

⁴ *H. Richert*, Z. anorg. allgem. Chem. **309**, 171 (1961).

⁵ *M. Becke-Goehring*, *R. Schwarz* und *W. Spiess*, Z. anorg. allgem. Chem. **293**, 294 (1957).

⁶ *M. Becke-Goehring* und *J. Messner*, Z. anorg. allgem. Chem. **268**, 47 (1952).

Läßt man das braune Polymere, das sich im Exsikkator über P_2O_5 tagelang unverändert aufbewahren läßt, im offenen Schälchen an der Luft stehen, so hellt sich seine Farbe zusehends auf und geht schließlich in reines Gelb über. Unter dem Mikroskop kann man in eine weiße, kristalline Masse eingebettete gelbe säulenförmige Kriställchen erkennen, die auch *Ephraim* und *Piotrowski*⁷ bei ihren Untersuchungen über die Produkte der Reaktion zwischen Ammoniak und Thionylchlorid beobachtet hatten. Sie hatten wegen zu geringer Substanzmenge nur deren Schwefelgehalt zu 72,12% bestimmen, sie aber nicht identifizieren können.

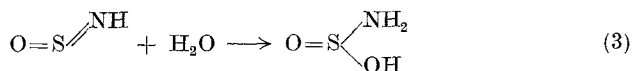
Wir trennten die Kriställchen durch Waschen mit Wasser von der farblosen Masse und konnten durch Analyse, Schmelzpunkt und Verhalten die gelben Kristalle als Tetraschwefeltetranitrid identifizieren. Damit findet die alte Angabe⁸, daß unter den Reaktionsprodukten der Umsetzung zwischen Thionylchlorid und Ammoniak stets Tetraschwefeltetranitrid gefunden wird, ihre Aufklärung. Übrigens läßt sich die Reaktion auch so ausführen, daß man das braune Polymere in nicht ganz scharf getrocknetem Methanol löst und die sich über Rot nach Violett verfärbende Lösung eine Zeit lang stehen läßt oder erwärmt. Es scheiden sich dann alsbald die gelben Kristalle des Tetraschwefeltetranitrids aus der violetten Lösung ab. Die oben erwähnte weiße Kristallmasse, die die N_4S_4 -Kriställchen umschließt, konnte als Ammonsulfat identifiziert werden.

Damit ergibt sich für die Umsetzung des polymeren Thionylimids mit Wasser die Gleichung (2)

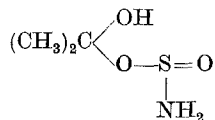


Die Ausbeuten entsprechend dieser Gleichung wurden nur zu etwa 35% gefunden. Worauf das zurückzuführen ist, wird weiter unten diskutiert werden.

Über den Mechanismus dieser Bruttoreaktion kann man noch wenig aussagen. Der erste Schritt dürfte zweifellos in einer Wasseranlagerung an das Thionylimid nach



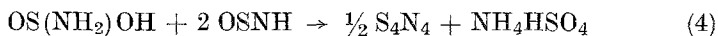
unter Bildung von Amidosulfinsäure bestehen, da deren Additionsprodukt an Aceton



⁷ *F. Ephraim* und *H. Piotrowski*, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 379 (1911).

⁸ *A. Michaelis*, Z. Chemie **6**, 460 (1870).

von uns als sehr beständige weiße Kristallmasse erhalten werden konnte, als wir Thionylimid in nicht besonders getrocknetem Aceton lösten³. Die so gebildete Amidosulfinsäure reagiert mit dem unveränderten Thionylimid dann unter Disproportionierung nach



Damit wird verständlich, daß jeder Feuchtigkeitsüberschuß die Ausbeuten stark herabsetzen muß. Man kann leicht ausrechnen, daß bereits etwa 0,1%—0,2% Wasser im Lösungsmittel zur vollständigen Hydrolyse entsprechend Gleichung (2) ausreicht.

Auch in anderen Lösungsmitteln ist das farblose Thionylimid farblos löslich, so z. B. in absolutem Äther und in absolutem Pyridin. Offenbar wird das OSNH unter Bildung von Addukten stabilisiert. Diese Lösungen sind aber nicht beständig. Im Gegensatz zu den methanolischen Lösungen scheidet sich aus der ätherischen Lösung bereits bei -80° , und aus der Pyridinlösung bei -40° das braune Polymere ab, während sich aus der methanolischen Lösung schließlich etwas Tetraschwefeltetranitrid aus der dann roten bis violetten Lösung ausscheidet.

Kondensiert man einen Ammoniaküberschuß auf das farblose Thionylimid und baut dann isotherm bei -70° ab, so wird das überschüssige Ammoniak ohne Zwischenstufen bis zu einer Zusammensetzung des Rückstandes entsprechend $\text{OSNH} \cdot \text{NH}_3$ abgegeben, und es erhebt sich nun die Frage, ob dieses Addukt als Analogon des NH_4OCN (als NH_4OSN) oder als Harnstoffanaloges [als Thionylamid $\text{OS}(\text{NH}_2)_2$] aufzufassen ist. Da Harnstoff in flüssigem Ammoniak mit Kaliumamid als zweibasige Säure titriert werden kann, sollte man dasselbe vom Thionylamid erwarten, während NH_4OSN eine einbasige Ammonosäure darstellt. Wir titrierten der Einfachheit halber direkt eine Lösung, die wir durch Zugabe einer gemessenen Menge einer ätherischen Thionylchloridlösung zu flüssigem Ammoniak hergestellt hatten. Wir bedienten uns der konduktometrischen Methode und mußten demnach einen Knick in der Leitwertkurve bei 2 Mol KNH_2 /Mol SOCl_2 erwarten, da dann die beiden bei der Ammonolyse nach Gleichung (1) gebildeten NH_4Cl als KCl ausgefällt sind. Die Leitfähigkeit der Lösung muß also bei Zugabe von KNH_2 stark abnehmen, da KCl in NH_3 wenig löslich ist und mithin ausfällt. Je ein weiterer Knick wurde bei 3 und 4 Mol gefunden, woraus hervorgeht, daß eine zweibasige Säure, also Thionylamid, in der Lösung vorlag.

Experimenteller Teil

Zur Darstellung des Thionylimids benutzten wir die seinerzeit von uns beschriebene³ Apparatur ohne wesentliche Änderungen. Lediglich anstelle einer Wägefalle waren deren zwei hintereinander angebracht, damit wir die Reaktionsprodukte von der einen Falle in die andere überkondensieren

konnten. Nach Abnahme der einen Wägefalle konnten dann auch mit Hilfe von Schliffen Kölbchen mit den vorbereiteten Lösungsmitteln angesetzt werden, die auf diese Weise direkt auf die Substanz aufkondensiert werden konnten.

Die Depolymerisation

In der einen zuvor gewogenen Wägefalle wurden 283,5 mg SONH kondensiert, langsam auf Zimmertemp. erwärmt und dann noch etwa 1 Stde. stehen gelassen und gewogen. Es war dann alles Thionylimid zu dem braunen Körper polymerisiert. Dann wurde die Falle wieder an die Apparatur angesetzt, die zweite inzwischen gleichfalls gewogene Wägefalle angesetzt und die ganze Apparatur evakuiert. Nun wurde die Verbindung zwischen den beiden Wägefällen hergestellt und die erste Falle durch ein untergestelltes Wasserbad auf 80° erwärmt, während die zweite Falle mit flüssigem N₂ gekühlt wurde. Wenn sich kein Kondensat mehr in der zweiten Falle bildete, wurden die Hähne geschlossen und beide Fallen nach Erwärmen auf Zimmertemp. gewogen. In der zweiten Falle hatten sich 109,9 mg Kondensat gebildet, ebensoviel hatte die erste Falle an Gewicht verloren. Es waren also 38% des ursprünglichen Polymeren wieder depolymerisiert worden. An der Veränderung des Kondensats der zweiten Falle war zu erkennen, daß zweifelsfrei das erneut unter Farbveränderung polymerisierende Monomere überkondensiert war.

Die Reaktion mit Feuchtigkeit

187,9 mg des braunen polymeren Thionylimids wurden in einem offenen Wägegläschen mehrere Tage an der Luft stehen gelassen, bis die Masse gelb geworden war. Nun wurde mit etwas Wasser versetzt und die gelben Kristalle abfiltriert. Es wurden 32,6 mg (35,6% Ausb.) erhalten. Die Kristalle begannen unter dem Kofler-Mikroskop bei 115° zu sublimieren und schmolzen bei 173° (Schmp. S₄N₄: 178°). Auf Schlag explodierten sie. Die Analyse ergab ein Verhältnis S:N = 1:1. Versetzte man die braune Masse direkt mit Wasser, so entstanden nur Spuren von S₄N₄. Versetzten wir eine absol.-methanol. Lösung der braunen Substanz mit ein wenig wasserhaltigem Methanol, so erhielten wir gleichfalls das gelbe Tetraschwefeltetranitrid, und zwar mit um so besserer Ausbeute, je weniger Wasser wir zusetzten. Die beste Ausbeute (32%) wurde mit „absolutem“ Methanol erhalten, doch braucht das nicht zu bedeuten, daß die Reaktion auch ganz ohne Wasser vor sich geht, da, wie oben erwähnt, bereits ein Alkohol von 99,9% die für die Hydrolyse notwendige Wassermenge mitbringen würde.

Die konduktometrische Titration des Thionylimids

Die von uns benutzte Titrationsapparatur wird an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden. Sie besteht aus dem eigentlichen Titriergefäß mit Rührer und platinieren Platinelektroden, die mit einem „Konduktoskop“ verbunden waren. Über Na-Metall getrocknetes NH₃ wurde in einen Meßkolben einkondensiert, dann die erforderliche Menge oxidfreien Kaliums eingewogen und unter N₂ im NH₃ gelöst. Die gesamte Apparatur war zuvor im Hochvak. trocken gepumpt und mit sauerstofffreiem N₂ gefüllt worden. Einige mg Eisenoxid im Meßkolben katalysierten die Umsetzung der blauen Kaliumlösung zu KNH₂ die bei der Reinheit der Substanzen sonst wochenlang gedauert hätte. Aus dem Meßkolben konnte die KNH₂-Lösung mit N₂ in die Bürette gedrückt werden, aus der sie dann portionsweise ins Titriergefäß gegeben wurde. Dieses bestand, wie Bürette und Meßkolben, aus drei konzentrischen Gefäßen. Das

äußerste war im Hochvak. sorgsam ausgeheizt und abgeschmolzen. Es diente zur Wärmeisolierung. Im innersten Gefäß befanden sich die Lösungen, und das Zwischengefäß wurde aus einem Kryostaten mit kaltem (-60°) Methanol durchströmt. Im Titriergefäß wurde zunächst bis über die Platinelektroden NH_3 kondensiert und dann unter N_2 eine absol. äther. Lösung (10 ml, mit 0,264 g SOCl_2) hinzugegeben. Nach Zugabe der KNH_2 -Lösung wurde nicht jedesmal bis zur völligen Konstanz des Leitwertes gewartet, sondern jeweils nach 1, meist 2 Min. der dann leidlich konstante Leitwert abgelesen. Innerhalb jeder Meßreihe wurde natürlich stets mit gleichen Zeitabständen gearbeitet. Nach jeder Ablesung erfolgte sofort die nächste Reagenszugabe. Eine der erhaltenen Kurven ist in Abb. 1 wiedergegeben. Man erkennt deutlich die Knicke bei den verschiedenen Äquivalenzpunkten. Nur wenn in der eben be-

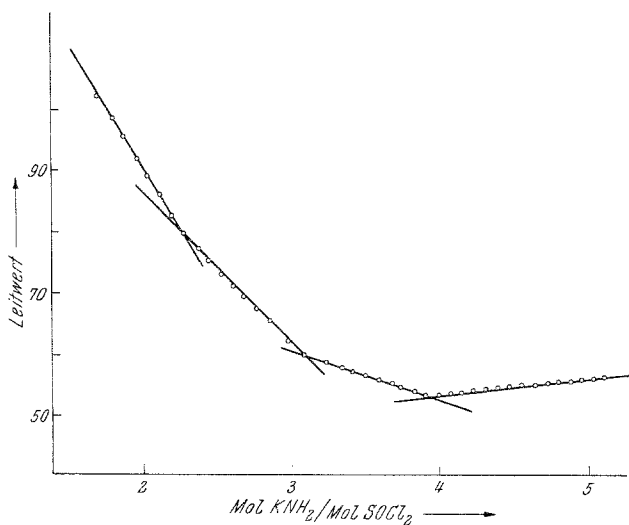


Abb. 1. Konduktometrische Titration von SOCl_2 mit KNH_2 in flüssigem NH_3 .

schriebenen Weise verfahren wurde, war der Kurvenverlauf so wie in Abb. 1. Wenn wir dagegen auf unverdünntes SOCl_2 direkt NH_3 aufkondensierten und dann titrierten, wobei wir jedesmal bis zur Konstanz warteten (15 Min.), verlief zwar die Kurve am Anfang ähnlich mit den Knickpunkten bei 2,3 und 4 Molen $\text{KNH}_2/\text{Mol SOCl}_2$, aber es kam noch ein weiterer Knickpunkt bei 6 Mol hinzu. Erst dann stieg der Leitwert wieder an. Im Gegensatz zu der obigen Kurve, bei der der Leitwert nach 4 Molen wieder langsam ansteigt, fiel er hier von 4 bis 6 weiter ab, ein Anzeichen dafür, daß noch weiteres KNH_2 verbraucht wurde. Die hierbei möglicherweise eingetretenen Reaktionen sollen aber hier nicht diskutiert werden.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung. Die Arbeit wurde außerdem durch Mittel der Forschungsbeihilfe aus dem ERP-Sondervermögen gefördert, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.