

Beiträge zur Chemie des Sulfamids, 1. Mitt.:

Zur Konstitution des Disilber-sulfamids*

Von

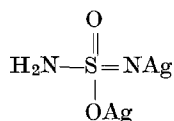
E. Nachbaur**, **A. Popitsch**** und **P. Burkert*****

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Mai 1974)

Chemistry of Sulphamide I. Molecular Structure Study of Disilver Sulphamide

According to spectroscopic (IR, broadline proton NMR) and chemical (alkylation) investigations of disilver sulphamide the following molecular structure is assumed:



From the IR and NMR data deduction concerning the nature of the chemical bonds in this compound is possible. The instability of the still unknown mono- and trisilver sulphamide is discussed with regard to the structure of disilver sulphamide.

Einleitung

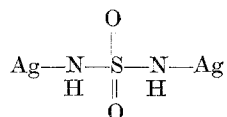
Disilbersulfamid der Zusammensetzung $\text{SO}_2(\text{NHAg})_2$ — im weiteren als *DSSA* bezeichnet — wird erstmals von *Traube*¹ durch Neutralisieren einer mit AgNO_3 versetzten Lösung von Sulfamid mit Ammoniak er-

* Herrn Prof. Dr. *E. Hayek* zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Graz, Österreich.

*** Anorganisch-chemisches Laboratorium der technischen Universität München, BRD.

halten und als ein weißes, leichtes, wenig lichtempfindliches Pulver beschrieben; die Konstitution wurde wie folgt formuliert:



In Übereinstimmung damit bezeichneten *Hantzsch* und *Stuer*² diese Verbindung als ein „undissoziiertes Stickstoffsalz“, da auf Zusatz von „Natron“ keine Fällung von Silberoxid beobachtet werden konnte.

Dementsprechend sollte in der schon von *Traube*¹ erwähnten Reaktion mit Methyljodid symmetrisches Dimethylsulfamid gebildet werden. *Hantzsch* und *Holl*³ untersuchten diese Methylierungsreaktion und stellten fest, daß Disilbersulfamid durch CH_3J , auch beim Erwärmen, nicht in symmetrisches Dimethylsulfamid umgewandelt wird, ein Befund, der mit der oben angeführten Struktur keineswegs im Einklang steht.

Des weiteren ist interessant, daß in der Literatur bis heute noch kein Monosilbersulfamid $\text{Ag}(\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)$ beschrieben wurde (auch unsererseits verliefen alle diesbezüglichen Darstellungsversuche negativ), obwohl *Traube* und *Reubke*⁴ schon 1923 eine Reihe stabiler Monoalkalisalze, sogar aus wäßriger Lösung, darstellen konnten. Dialkalisalze $\text{M}_2(\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_2)$ werden aus wässrigem Medium nicht erhalten, wohl aber in der Reaktion von Sulfamid mit KNH_2 in flüssigem Ammoniak (s. *Franklin* und *Stafford*⁵).

Auch eine Trisilberverbindung der Zusammensetzung $\text{Ag}_3(\text{SO}_2\text{N}_2\text{H})$ ist noch nicht beschrieben worden. Erst in jüngster Zeit gelang *Nachbaur* und *Popitsch*⁶ die Darstellung der Tetrasilberverbindung von Sulfamid [Tetrasilberdinitridodioxosulfat(VI)], $\text{Ag}_4\text{SN}_2\text{O}_2$, das ein in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches, explosives, dunkelrotes Pulver darstellt.

Alle diese Befunde können wohl nur als Ausdruck eines für diese Verbindungsklasse (Ag-N-S-O-Verbindungen) sehr typischen Chemismus verstanden werden, der, wie leicht zu erkennen, auch in der Reihe der Silberverbindungen der Amidosulfonsäure seine Gültigkeit besitzt. Aus dieser Reihe sind das Mono- und Trisilbersalz (AgO_3SNH_2 und $\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N}$) als wohldefinierte Verbindungen bekannt, eine Disilberverbindung der Formel $\text{Ag}_2\text{SO}_3\text{NH}$ konnte jedoch bis dato nicht dargestellt werden.

Die von *Hoffmann et al.*⁷ mit der Formel $\text{KSO}_3\text{NHAg} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kaliumsilberamidodisulfat) beschriebene Verbindung konnte von uns eindeutig als $\text{KSO}_3\text{NAg}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ identifiziert werden.

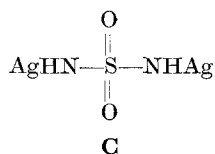
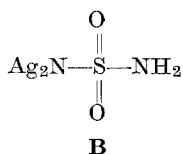
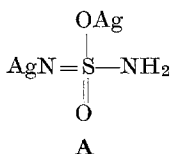
Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es daher, mit Hilfe chemischer

und physikalisch-chemischer (spektroskopischer) Methoden eine Klärung der Konstitutionsfrage im Falle des Disilbersulfamids herbeizuführen und damit Hinweise auf den in der Klasse der Ag-N-S-O-Verbindungen allgemein gültigen Chemismus zu erhalten.

Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung des *DSSA* erfolgte nach zwei Methoden. Einmal nach der von *Traube* angegebenen Vorschrift und zum anderen durch Eindampfen einer klaren, ammoniakalischen Lösung von Sulfamid und Silbernitrat im Vakuum, wobei ein grobkristallines Produkt erhalten wurde. Die nach den beiden Methoden erhaltenen Substanzen geben identische Debeyogramme, welche ein niedrig-symmetrisches Kristallsystem erkennen lassen.

Aus der großen Anzahl theoretisch möglicher Konstitutionen von Disilbersulfamid wurden auf Grund einfacher chemischer Überlegungen und unter Berücksichtigung eines nicht vernachlässigbaren kovalenten Ag—N-Bindungsanteiles die folgenden drei Strukturen als Diskussionsgrundlage gewählt.



Mittels molekülspektroskopischer Untersuchungen und auf Grund des chemischen Verhaltens der Verbindung sollte es möglich sein, schlüssige Hinweise für das Vorliegen einer dieser Strukturen zu erhalten.

Molekülspektroskopische Untersuchungen

In Abb. 1 sind die IR-Spektren von Disilbersulfamid und zum Vergleich jene von Sulfamid und Natriumamidosulfat abgebildet.

Eine ausführliche Diskussion des Schwingungsspektrums von *DSSA* mit Bandenzuordnung und Kraftkonstantenrechnung erfolgt in einer späteren Mitteilung.

Im Spektrum von *DSSA* werden im NH-Valenzschwingungsbereich zwei scharfe Banden bei 3190 und 3150 cm^{-1} beobachtet. Diese lassen sich (analog den im $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Ag}$ bei 3305 und 3255 cm^{-1} beobachtbaren Schwingungen) der symmetrischen bzw. antisymmetrischen NH-Valenzschwingung einer NH_2 -Gruppe zuordnen.

Im Bereich der NS- (800—900 cm^{-1}) und SO- (1000—1350 cm^{-1}) Valenzschwingungsbanden sind, im Vergleich zum Spektrum des Sulf-

amids, deutliche Verschiebungen zu niederen Wellenzahlen sowie Aufspaltungen unübersehbar.

Diese Beobachtung steht in bester Übereinstimmung mit den von *Paetzold et al.*⁸ an Hand von IR-Messungen diskutierten Bindungsver-

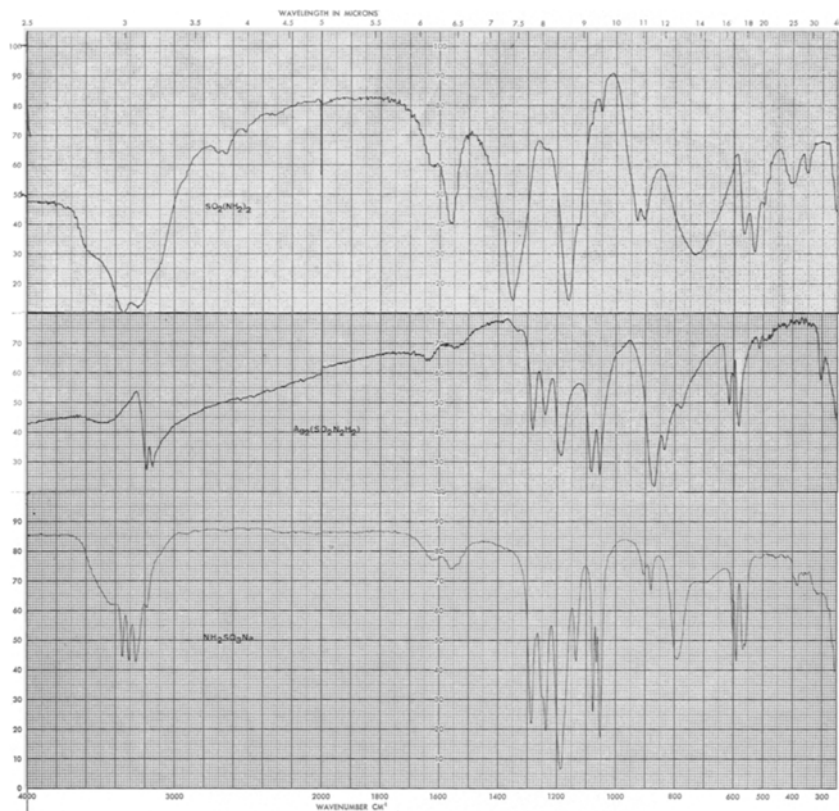


Abb. 1. IR-Spektren von $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ (oben)
 $\text{Ag}_2(\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_2)$ (Mitte)
 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (unten)

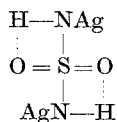
hältnissen in Ag-Amidosulfaten und Ag-Amidoselenaten, wonach die Ausbildung von polaren N-Ag-Bindungen verantwortlich ist für die Veränderungen im Bindungsgeschehen der SO- und SN-Bindungen. Diese Autoren beobachteten mit steigendem Ag-Gehalt (z. B. in der Reihe $\text{AgNH}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Ag}_3\text{NSO}_3$) einen zunehmenden Bindungsausgleich (Schwächung der SO-, Stärkung der SN-Bindung) bei gleichzeitigem Zusammenrücken der entsprechenden Valenzschwingungsbanden. Übereinstimmung ist auch gegeben mit den Ausführungen von *Siebert*⁹,

wonach in den Stickstoff-Sulfonsäuren bei abnehmender Anzahl der NH-Bindungen eine Stärkung der SN-Bindung bzw. ein gleichzeitig fortschreitender Bindungsausgleich zwischen den SO- und SN-Bindungen stattfindet.

Schon eine rein qualitative Diskussion des IR-Spektrums von *DSSA* spricht gegen Struktur C, denn bei Vorliegen dieser symmetrischen Konstitution müßten im großen und ganzen die charakteristischen Schwingungen des (N—SO₂—N)-Gerüsts, abgesehen von Verschiebungen, erhalten bleiben, was jedoch nicht zutrifft. Andererseits läßt sich das Spektrum unter Berücksichtigung der von *Siebert* bzw. *Paetzold* et al. gewonnenen Erkenntnisse am besten unter Bezugnahme auf Struktur A erklären, wobei im hypothetischen Fall eines vollkommenen Bindungsausgleiches zwischen den SO- und SN-Bindungen im (H₂NSO₂N)²⁻-Ion die größtmögliche Ähnlichkeit zum Spektrum des (NH₂SO₃)⁻-Ions erreicht würde. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, ist unter Bedachtnahme auf die individuellen Unterschiede (Symmetrierniedrigung am Gerüst) die Ähnlichkeit der beiden Spektren unverkennbar.

An Disilbersulfamid durchgeführte Breitlinien-H-NMR-Untersuchungen sprechen ebenfalls eindeutig dafür, daß Struktur C, aber auch jede andere Struktur, die OH- bzw. NH-Gruppierungen enthält, aus der Diskussion ausgeklammert werden müssen.

Strukturen, welche OH- bzw. NH-Gruppen enthalten, ergeben schmale Signale mit sehr kleinem 2. Moment, während NH₂-Gruppen auf Grund der starken magnetischen Dipol—Dipol-Wechselwirkung der Protonen breite Signale mit großem 2. Moment ergeben. Wie aus Abb. 2 ersichtlich, ergibt die Disilberverbindung ein einziges breites Signal mit großem 2. Moment, was für das Vorhandensein einer NH₂-Gruppe spricht. Allerdings könnte auch Struktur C bei Vorliegen starker H-Brückenbindungen entsprechend



ein ähnlich breites Signal liefern. Die Annahme einer solchen Konstitution ist allerdings wenig wahrscheinlich, da der Stickstoff in den Stickstoff-Sulfonsäuren entsprechend den Untersuchungen von *Siebert* nur wenig zur Bildung von Wasserstoffbrücken neigt.

Um aber eine Entscheidung zu ermöglichen, wurde zusätzlich die Verbindung Monolithiumsulfamid Li(HN—SO₂—NH₂) vermessen (siehe Abb. 2). Von den beiden beobachtbaren Signalen lassen sich die schmale

Linie (1) einer NH-Gruppe und die breite Linie (2) einer NH₂-Gruppe eindeutig zuzuordnen.

Das Flächenverhältnis unter den Signalen 1 und 2 sollte sich wie 1 : 2 verhalten. Dies ist zwar nicht genau der Fall, da wegen der Breite und

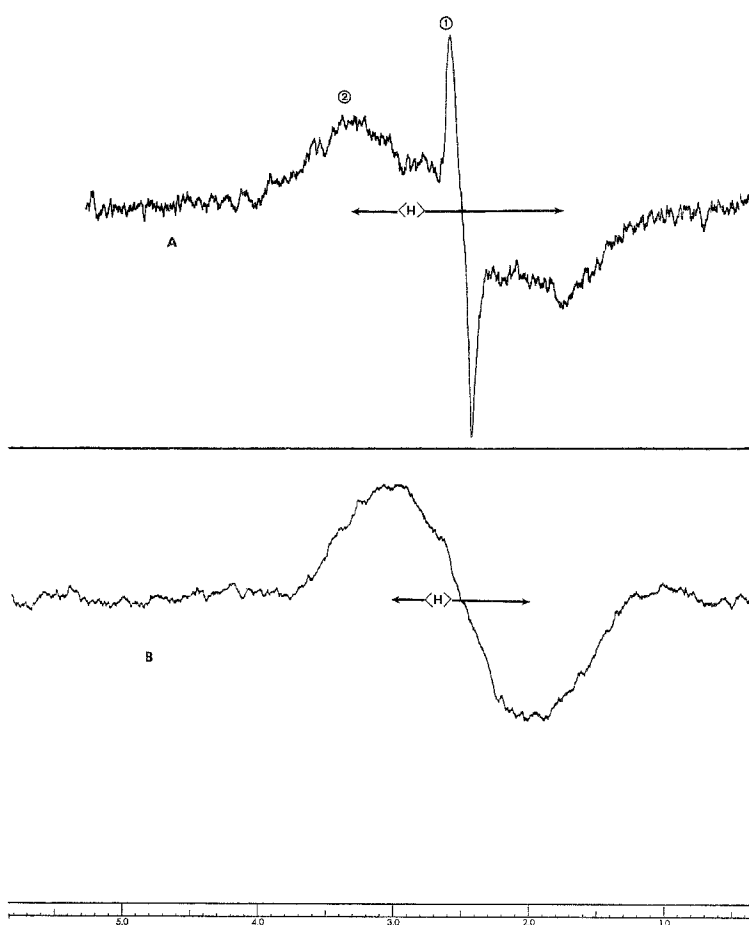


Abb. 2. Breitlinien-¹H-NMR-Spektren (60 MHz). A) Li(NH₂SO₂NH₂) (ΔH)₂ = 10,6 [G]. B) Ag₂(SO₂N₂H₂) (ΔH) = 7,1 [G]

relativen Schwäche von Signal 2 und der geringen Linienbreite von Signal 1 die NMR-Modulation und die RF-Energie nicht gleichzeitig optimal auf beide Signale einstellbar sind, außerdem dürfte sich das Sättigungsverhalten der beiden Gruppen NH und NH₂ bezüglich der ¹H-Resonanz unterscheiden. Immerhin gilt angenähert: Fläche des

Signals 1 < 1/2 der Fläche des Signals 2, was für die getroffene Zuordnung der Signale ausreicht.

Damit muß auch auf Grund dieser ¹H-NMR-Untersuchung die an sich plausible Struktur C verworfen werden, um so mehr als die gefundene Halbwertsbreite von (ΔH) = 7,1 [G] eindeutig in der Größenordnung der Halbwertsbreite des NH₂-Signals im Li(NHSO₂NH₂) vom (ΔH) = 10,6 [G] liegt. Da mit Hilfe dieser molekülspektroskopischen Untersuchungen nicht eindeutig zwischen Struktur A und B unterschieden werden konnte, wurden zusätzlich chemische Reaktionen zur Klärung der Konstitutionsfrage herangezogen.

Chemische Reaktionen

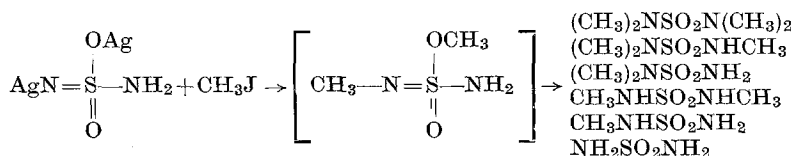
Alkylierungen bzw. Acylierungen

Die Methylierung von DSSA mittels CH₃J erbrachte ebenfalls den eindeutigen Beweis für das Vorliegen von Struktur A. Das erhaltene Reaktionsprodukt stellt keine einheitliche Verbindung dar, sondern konnte als ein Gemisch aller möglichen (insgesamt fünf) N-Methyl-derivate des Sulfamids, einschließlich Sulfamid selbst, identifiziert werden.

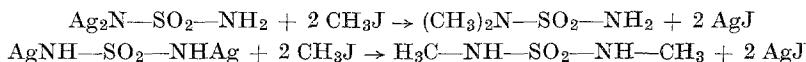
Die Auftrennung und Identifizierung erfolgte dünnschichtchromatographisch auf Cellulose mittels Vergleichssubstanzen. Das Vorhandensein aller fünf N-Methyl-derivate wurde auch NMR-spektroskopisch bestätigt und die prozentuale Zusammensetzung auf diese Weise ermittelt.

Dabei zeigte sich, daß die Zusammensetzung der Gemische sehr stark vom verwendeten Lösungsmittel beeinflußt wird.

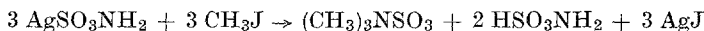
Für die Erklärung dieses Experimentalbefundes muß die intermediäre Bildung einer Verbindung (O-Methylester) angenommen werden, die zwar nicht in Substanz erhalten werden konnte, die aber ähnlich dem Dimethylsulfat (CH₃O)₂SO₂ oder dem Methylfluorosulfonat CH₃—O—SO₂—F als starkes Methylierungsreagens wirkt, und die sich durch intermolekulare Alkylierung sowie intramolekulare Alkylwanderung zu den Folgeprodukten umwandelt. Eine Verbindung dieser Art wäre das N,O-Dimethylsulfamid, dessen Bildung zwanglos aus Struktur A abgeleitet werden kann.



Im Falle des Vorliegens von Struktur **B** oder **C** wäre die Entstehung eines Gemisches aller möglichen N-Methyl-derivate wohl nicht denkbar, vielmehr wäre die Bildung von N-Dimethyl- oder N,N'-Dimethylsulfamid als jeweils alleiniges Reaktionsprodukt zu erwarten:

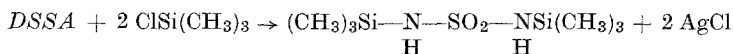


Ein analoges Verhalten zeigt das Monosilbersalz der Amidosulfonsäure in der Reaktion mit CH_3J : auch hier wird neben den N-Methyl-derivaten freie Amidosulfonsäure gefunden¹⁰.



Auch der bei tiefer Temperatur beständige Amidoschwefelsäuremethylester zeigt bei Anwärmen auf Zimmertemperatur das gleiche Reaktionsverhalten (*Appel* und *Senkpiel*¹¹).

Bei der Umsetzung von *DSSA* mit Trimethylsilylchlorid, tert. Butylbromid oder Benzoylchlorid werden hingegen ausschließlich die symmetrisch disubstituierten Verbindungen erhalten.

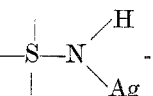


Auch Silberamidofulfat reagiert mit Benzylchlorid, wie schon *Traube* et al.¹⁰ zeigen konnten, lediglich unter Bildung von N-Benzylamidofulfatbenzylester. Zur Erklärung dieses Reaktionsverhaltens können nur sterische Gründe herangezogen werden. Daher erlauben letztere Reaktionen keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Struktur von *DSSA*.

Schlußfolgerungen

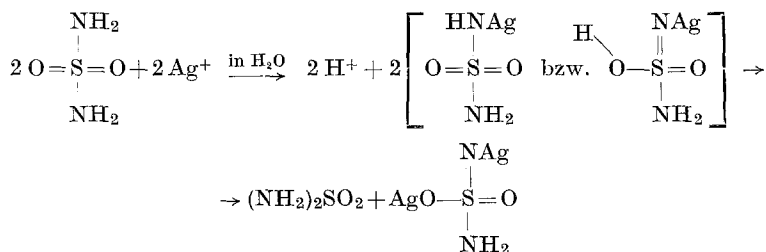
Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß eine einheitliche und zwanglose Deutung sämtlicher am *DSSA* gewonnenen Untersuchungsergebnisse ausschließlich unter Zugrundelegung des Strukturvorschlages **A** möglich ist. Somit muß diese Anordnung — im Gegensatz zur Auffassung von *Traube* — als die wahrscheinlichste Konstitution von *DSSA* angenommen werden.

Diese Erkenntnis liefert gleichzeitig auch eine Erklärungsmöglichkeit für den besonderen Chemismus in der Klasse der Ag-N-S-O-Verbindungen, d. h. für den Befund, daß es in wäßrigem Medium nicht gelingt, eine Mono- bzw. Trisilberverbindung vom Sulfamid bzw. eine Disilberverbindung der Amidofulfonsäure darzustellen.

Diese Tatsache erklärt sich aus der Instabilität der  Gruppierung, die sich durch Umwandlung in eine $-\text{S}=\text{N}-\text{Ag}$ -Grup-

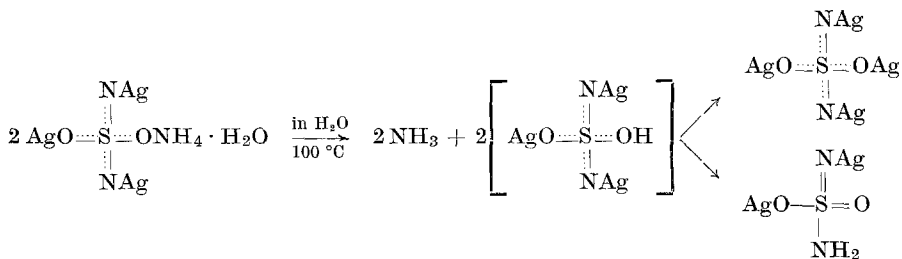
pierung zu stabilisieren trachtet, wobei die treibende Kraft einerseits in der schon erwähnten Tendenz zum Bindungsausgleich und damit Verstärkung der SN-Bindung im (N₂SO₂)- bzw. (NSO₃)-Gerüst und andererseits in einer Erhöhung des AgN-Kovalenzbindungsgrades zu sehen ist.

Somit ist verständlich, daß in der Reaktion von Sulfamid mit Silbernitrat (äquimolare Mengen) bei Neutralisation der freiwerdenden H⁺-Ionen kein Monosilbersulfamid, sondern in einer Dismutation unter Bildung von Sulfamid *DSSA* ausfällt.



Analog erklärt sich die Instabilität eines Trisilbersulfamids, das sich entsprechend diesen Annahmen durch Dismutation in Di- und Tetrasilbersulfamid umwandelt. Ein Vorgang, der z. B. beim Erhitzen einer wäßrigen Suspension von Ammoniumtrisilbersulfamid [Monoammoniumtrisilber-dinitridodioxosulfat(VI)] unter gleichzeitiger Bildung von Tetra- und Disilbersulfamid stets beobachtet werden kann.

Unter dem Mikroskop lassen sich die beiden Verbindungen leicht an ihrer Farbe (Ag₄-Verbindung = rot; *DSSA* = farblos) sowie an der unterschiedlichen Kristallart unterscheiden. Die quantitative Bestimmung des in Freiheit gesetzten Ammoniaks sowie das IR-Spektrum der festen Reaktionsprodukte bestätigen folgende Reaktionsgleichung:



Herrn Prof. Dipl.-Ing. Dr. *H. Krischner*, Institut für Physikalische Chemie, Technische Hochschule Graz, danken wir für die Aufnahme der Pulverdiagramme.

Herrn *G. Palasser* für die Durchführung der dünn-schichtchromatographischen Untersuchungen.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Verwendete Reagentien: Sulfamid 99% puriss. (Fluka, Buchs), AgNO_3 puriss. (Ögussa, Wien).

2. Darstellung von Disilbersulfamid

Diese erfolgt einerseits entsprechend der Vorschrift von *Traube*¹, wobei man ein feinkristallines Produkt in 94% Ausbeute erhält, zum anderen nach folgender Vorschrift: 4,8 g (0,05 Mol) Sulfamid und 17 g (0,1 Mol) AgNO_3 werden in 150 ml H_2O gelöst und unter ständigem Rühren tropfenweise mit konz. NH_3 -Lösung versetzt, bis sich der zunächst ausfallende Niederschlag (*DSSA*) wieder vollständig gelöst hat. Diese Lösung wird am Rotationsverdampfer bei 50 °C und 15 Torr zur Trockene eingedampft, wobei sich der zunächst ausfallende hellgelbe Niederschlag von $\text{NH}_4\text{Ag}_3(\text{SO}_2\text{N}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ in *DSSA* umwandelt. Der feste Rückstand wird nochmals in H_2O aufgeschlämmt und wiederum zur Trockene eingedampft. Die grobkristalline Substanz wird mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und im Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Ausb. praktisch quantitativ.

$\text{Ag}_2\text{SN}_2\text{O}_2\text{H}_2$. Ber. Ag 69,63, N 9,04, S 10,35.

Gef. Ag 69,4, N 9,02, S 10,19.

Die Pulverdiagramme und IR-Spektren der nach den beiden Verfahren dargestellten Substanzen waren völlig identisch.

IR-Spektrum von $\text{Ag}_2(\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_2)$: 3187 cm^{-1} (vs); 3150 cm^{-1} (vs); 1540 cm^{-1} (w); 1280 cm^{-1} (s); 1240 cm^{-1} (s); 1185 cm^{-1} (vs); 1084 cm^{-1} (vs); 1053 cm^{-1} (vs); 875 cm^{-1} (vs); 838 cm^{-1} (s); 780 cm^{-1} (m); 622 cm^{-1} (sh); 611 cm^{-1} (m); 582 cm^{-1} (s); 512 cm^{-1} (m); 487 cm^{-1} (w); 475 cm^{-1} (w); 300 cm^{-1} (m).

3. Debye-Scherrer-Aufnahmen

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden an einem Zählrohrdiffraktometer der Fa. Philips vermessen.

2 θ	rel. Int.	d (Å)	2 θ	rel. Int.	d (Å)
11,60	30	7,6283	32,73	10	2,736
17,80	47	4,9828	33,70	25	2,659
19,52	15	4,5474	35,00	37	2,563
19,90	25	4,4615	35,25	45	2,546
20,95	15	4,2402	37,23	10	2,415
21,32	15	4,1674	37,90	45	2,373
21,63	25	4,1084	39,10	17	2,303
23,20	20	3,8338	39,57	20	2,277
25,40	7	3,5065	40,20	10	2,243
26,47	100	3,3671	41,50	15	2,175
27,95	42	3,1921	42,25	7	2,139
30,00	48	2,978	43,35	15	2,087
31,65	48	2,826	47,63	15	1,909
32,15	37	2,784	48,35	8	1,882

Aufnahmebedingungen: $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter, 50 kV, 20 mA, Goniometergeschwindigkeit $\frac{1}{2}^\circ/\text{min}$.

4. TG-DTA-Messungen

Die TG-DTA-Untersuchungen wurden an einer Mettler Thermowaage TA 2 in strömender Stickstoffatmosphäre (99,99% N_2 , 5 Liter/Stde.) unter Normaldruck durchgeführt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug $6^\circ/\text{min}$.

Das Thermogramm zeigt den Beginn der Zersetzung bei 234°C und einen explosionsartigen Zerfall bei 262°C . Als fester Rückstand verbleibt Ag_2O .

5. Reaktionen von DSSA

a) Methylierung: 3,1 g (0,01 Mol) DSSA werden in absol. Aceton unter Zugabe von überschüss. CH_3J 24 Std. bei Zimmertemp. geschüttelt, hernach wird vom entstandenen AgJ abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen.

Die chromatographische Trennung der Methylierungsprodukte wurde auf Cellulose-DC-Alufolien (Merck) durchgeführt. Als Fließmittel dienen:

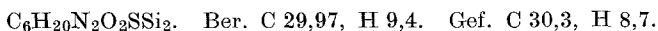
1. Isopropylalkohol—5proz. NH_4OH -Lösung (9 : 1).
2. *n*-Butanol—5proz. NH_4OH -Lösung (9 : 1).

Die Sichtbarmachung erfolgte sehr einfach durch Einbringen der trockenen Folien in einen auf 250°C erwärmten Trockenschrank (10 Min.). Dabei kommt es durch die thermischen Abbauprodukte der aufgetrennten Substanzen zu einer Verkohlung der Celluloseschicht. Man erhält braunschwarze Flecke auf hellem Grund. Lediglich Tetramethylsulfamid entzieht sich auf Grund seiner hohen Flüchtigkeit einer solchen Sichtbarmachung. Daher wurde der Nachweis für das Vorliegen von Tetramethylsulfamid im Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch erbracht.

Die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen in DMSO (δ rel TMS, in ppm) betragen: Monomethylsulfamid = 2,517; N-Dimethylsulfamid = 2,600; N,N'-Dimethylsulfamid = 2,500 und 2,400; N,N'-Trimethylsulfamid = 2,683, 2,583 und 2,483; N,N'-Tetramethylsulfamid = 2,750; Kopplungskonstante $J_{\text{HH}} = 6$ Hz.

b) Darstellung von N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-sulfamid: 3,1 g DSSA werden im Bombenrohr mit überschüss. Trimethylchlorsilan 6 Std. auf 70°C erwärmt.

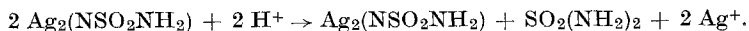
Anschließend wird das überschüss. Trimethylchlorsilan im Vak. abgezogen und die Substanz in trockenem Äther aufgenommen. In N_2 -Atmosphäre wird AgCl abfiltriert und die klare Lösung im Vak. eingedampft; man erhält 2,23 g einer weißen, nadeligen Festsubstanz (= 94% d. Th.), Schmp. $103\text{--}105^\circ$.



Die Substanz ist identisch mit der von *Becke-Goehring* und *Wunsch*¹² aus der Reaktion von Sulfamid mit Hexamethyldisilazan erhaltenen Verbindung.

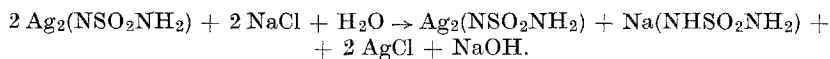
c) Eine alkalische Reaktion des feuchten DSSA konnte, entgegen den Beobachtungen *Traubes*, nicht festgestellt werden.

d) Bei Zugabe von einem Äquivalent Säure erfolgt Umwandlung eines halben Mols DSSA in Sulfamid entsprechend nachfolgender Gleichung:

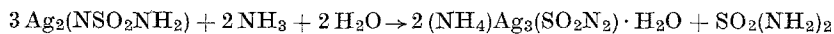


Die Bildung einer Monosilber-Verbindung des Sulfamids konnte bei dieser Reaktion nicht festgestellt werden.

e) Die Reaktion von *DSSA* mit einem Mol NaCl liefert in wäßr. Lösung Mononatriumsulfamid, $\text{Na}(\text{NH}\text{SO}_2\text{NH}_2)$, das nach Abfiltrieren der unlöslichen Silberverbindungen und Eindampfen des Filtrats im Vak. als Festsubstanz zurückbleibt. Die Identifizierung erfolgt IR-spektroskopisch.



f) Reaktion mit verd. NH_3 -Lösung: 1,1 g *DSSA* werden mit 20 ml 2N- NH_3 versetzt und erwärmt. Nach Abziehen des überschüss. NH_3 im Vak. erhält man 1,05 g einer gelben Verbindung der Formel $(\text{NH}_4)\text{Ag}_3(\text{SO}_2\text{N}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus dem Filtrat können 0,1 g Sulfamid zurückgewonnen werden. Die Umsetzung verläuft nach folgender Gleichung:



Analoge Umsetzungen erhält man auch mit anderen Basen (sek. Aminen, Alkalihydroxiden usw.⁶).

Literatur

- ¹ W. Traube, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 607 (1893).
- ² A. Hantzsch und B. C. Stuer, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1022 (1905).
- ³ A. Hantzsch und A. Holl, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 3430 (1901).
- ⁴ W. Traube und E. Reubke, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1656 (1923).
- ⁵ E. C. Franklin und O. F. Stafford, Amer. chem. J. **28**, 83 (1902).
- ⁶ E. Nachbaur und A. Popitsch, Angew. Chem. **85**, 355 (1973).
- ⁷ K. A. Hoffmann und E. Biesalski, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 1731 (1912).
- ⁸ R. Paetzold, K. Dostal und A. Ruzicka, Z. anorg. allg. Chem. **348**, (1966).
- ⁹ H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 15 (1957).
- ¹⁰ W. Traube, H. Zander und H. Gajfron, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1405 (1924).
- ¹¹ R. Appel und W. Senkpiel, Z. anorg. allg. Chem. **310**, 94 (1961).
- ¹² M. Becke-Goehring und G. Wunsch, Ann. Chem. **618**, 43 (1958).

Prof. Dr. E. Nachbaur
 Institut für Anorganische
 und Analytische Chemie
 Universität Graz
 Universitätsplatz 1
 A-8010 Graz
 Österreich