

Hrn. Dr. August Albert bin ich wiederum für eifrige Mitarbeit zu bestem Dank verpflichtet.

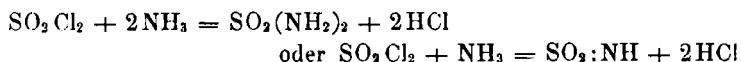
Nachschrift: Während der Niederschrift dieser Zeilen kommt mir das in dieser Woche (13. 12. 09) ausgegebene Heft Nr. 363 der Proceedings of the Chemical Society zur Hand, aus dem ich ersehe, daß auch Hr. Robert Robinson (S. 295) das Benzaminoacetophenon in Diphenyloxazol verwandelt hat, wobei er sich eines anderen Kondensationsmittels, nämlich der Schwefelsäure, bediente.

Berlin, den 18. Dezember 1909.

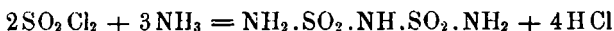
14. Fritz Ephraim und M. Gurewitsch: Über Amide der Schwefelsäure.

(Eingegangen am 20. Dezember 1909.)

Vor kurzem¹⁾ zeigten Fritz Ephraim und Franz Michel, daß die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Ammoniak durchaus nicht, wie man früher angenommen hatte, nach der Gleichung



verläuft, sondern daß Sulfamid höchstens sekundär entsteht, durch Verseifung von kettenförmigen Gebilden, deren kürzestes nach der Gleichung



entstand, während längere die Formel



zu besitzen scheinen. Die Darstellung des Sulfamids aus diesen Ketten hatten Ephraim und Michel noch nicht ausgeführt.

Das Sulfamid gehörte trotz seines einfachen Baues zu den Körpern, die in größerer Menge bisher schwierig zu erhalten waren²⁾; daher ist diese einfache Verbindung bisher nur unzureichend untersucht worden. Wenn es auch zu erwarten war, daß bei der Verseifung der erwähnten kettenförmigen Verbindungen Sulfamid entstand, so waren doch auch diese nicht besonders leicht zugänglich. Wollte man also größere Mengen von Sulfamid bereiten, so mußte man ent-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 3833 [1909].

²⁾ Verhältnismäßig die besten Resultate ergibt die Darstellungsmethode von Ruff, diese Berichte **36**, 2900 [1903].

weder nach neuen Methoden zur seiner Darstellung suchen oder die Darstellung der längeren Ketten vereinfachen. Beides ist uns gelungen, und wir können jetzt in kurzer Zeit große Quantitäten von Sulfamid gewinnen.

Zunächst suchten wir dafür neue Methoden: Versuche der Darstellung von Sulfamid aus Dimethylsulfat und Ammoniak nach der Gleichung $\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2 + 2\text{NH}_3 = \text{SO}_2(\text{NH}_2)_2 + 2\text{CH}_3.\text{OH}$ führten nicht zum Ziel, weder als in methylalkoholischer Lösung und mit gasförmigem Ammoniak gearbeitet wurde, noch als verflüssigtes Ammoniak ohne Lösungsmittel mit Dimethylsulfat umgesetzt wurde. In beiden Fällen entstanden Methylamine, z. B. im Sinne der Gleichung $\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2 + 2\text{NH}_3 = \text{SO}_2\begin{smallmatrix} \text{ONH}_2 \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix} + \text{NH}_2.\text{CH}_3$. Nuncmehr wurde versucht, statt des Dimethylsulfats den Ester der Amidosulfosäure, $\text{NH}_2.\text{SO}_2.\text{OCH}_3$, anzuwenden, weil dieser bereits eine Amidogruppe in der erwünschten Stellung enthält. Aber die Darstellung dieses Esters bietet gewisse Schwierigkeiten. Paaß und Kretschmer¹⁾ bemühten sich bereits vergebens, ihn aus Äthyljodid und dem Silbersalz rein zu erhalten, Krafft und Bourgeois²⁾ hatten bei Darstellungsversuchen aus der freien Säure und Alkohol ebensowenig Erfolg; auch wir erhielten bei der Verarbeitung des Umsetzungsprodukts zwischen Jodmethyl und amidosulfosaurem Silber Ammoniummethylsulfat.

Viel Erfolg für die Darstellung von Sulfamid versprochen wir uns von der Einwirkung des Ammoniaks auf $\text{SO}_2\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, das Chloridamid der Schwefelsäure. Dies war aber bisher noch unbekannt, und von Körpern dieser Klasse kennt man vorläufig überhaupt nur das Chloridamid der Kohlensäure, $\text{Cl}.\text{CO}.\text{NH}_2$, weshalb seine Darstellung an und für sich schon von Interesse war. Diese Darstellung gelingt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amidosulfosäure:



Aber das Chloridamid bildet bei seiner Entstehung sofort eine schön krystallisirte Doppelverbindung mit Phosphortrichlorid, welches sich durch Zersetzung eines zweiten Moleküls Pentachlorid bildet. Die Verbindung, $\text{NH}_2.\text{SO}_2.\text{Cl}.\text{PCl}_3$, ist so stabil, daß sie sich völlig zersetzt, wenn man versucht, sie in ihre Komponenten zu zerlegen.

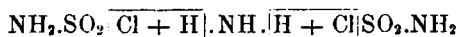
¹⁾ Diese Berichte 27, 1241 [1894].

²⁾ Diese Berichte 25, 472 [1892].

Auch die Reaktion zwischen Amidosulfosäure und Thionylchlorid wurde untersucht. Wir hatten angenommen, daß sie nach der Gleichung



verlaufen würde, und glaubten diese Annahme bewiesen, als das Reaktionsprodukt mit flüssigem Ammoniak Imidosulfamid ergab, dessen Entstehung wir im Sinne des Schemas



annahmen. Ein näheres Studium zeigte jedoch, daß nicht $\text{NH}_2.\text{SO}_2\text{Cl}$, sondern das bisher unbekannte Ammoniumsalz der Chlorsulfosäure, $\text{Cl}.\text{SO}_2.\text{ONH}_4$, entstanden war. Da die Reaktion zwischen Thionylchlorid und Amidosulfosäure im geschlossenen Rohr bei völliger Abwesenheit von Wasser vorgenommen worden war, so ist die Entstehung des chlorsulfosauren Ammoniums schwer verständlich; sie findet allerdings eine Analogie in einer Beobachtung von Divers und Haga¹⁾, welche fanden, daß Amidosulfosäure beim Erhitzen unter völligem Wasserausschluß Ammoniumsulfat zu bilden vermag. Vielleicht ist eine vorherige Anhydrierung der Amidosulfosäure anzunehmen, worauf dann das entstehende Wasser die Verseifung der Amidgruppe veranlassen könnte. Wie aber dann aus $\text{Cl}.\text{SO}_3.\text{NH}_4$ und flüssigem Ammoniak $\text{NH}_2.\text{SO}_2.\text{NH}.\text{SO}_2.\text{NH}_2$ entsteht, darüber soll eine bestimmte Ansicht noch nicht ausgesprochen werden.

Die frühere so unbefriedigende Arbeitsweise zur Darstellung von Sulfamid²⁾ beruhte bekanntlich in der Einwirkung von Ammoniak auf Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 , und Weiterverarbeitung der dabei entstehenden Produkte.

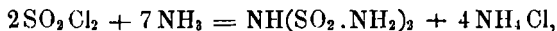
Die von Ruff vorgeschlagene Modifikation der Arbeitsweise ergab, wie wir jetzt erkennen, deshalb bessere Ausbeuten, weil er, entgegen den früheren Autoren, Ammoniak und nicht Sulfurylchlorid im Überschuß anwandte, wodurch, wie Ephraim und Michel zeigten, die Reaktion anders geleitet wird.

Eine andere Modifikation dieser Methode führte uns nun zu einer Arbeitsweise, welche fast reines Imidosulfamid, $\text{NH}(\text{SO}_2.\text{NH}_2)_2$, und durch Verseifung desselben große Mengen von Sulfamid lieferte. Diese Abänderung bestand darin, daß wir nicht gasförmiges Ammoniak anwandten, sondern das Sulfurylchlorid in verflüssigtes Ammoniak

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **69**, 1634 [1896].

²⁾ Es sei hier nochmals auf die abweichende Methode von Divers und Ogawa, Journ. Chem. Soc. **77**, 324 [1900], verwiesen.

entropfen ließen, das sich in einer Kohlensäure-Äther-Kältemischung befand. Mit großer Heftigkeit vollzieht sich hier glatt die Reaktion:



bezw. es entstehen Ammoniumsalze des Imidosulfamids. Anfangs entfernten wir das hierbei entstehende Ammoniumchlorid nach der alten Methode durch Fällung des Chlors in saurer Lösung mit Silbernitrat. Das Filtrat wurde neutralisiert, wobei das Silbersalz des Imidosulfamids ausfiel. Der Versuch wurde zunächst in der Wärme vorgenommen, da wir nach Hantzsch auch die Bildung von etwas Trisulfimid Silber, $(\text{SO}_2.\text{NAg})_3$, erwartet hatten, welches beim Abkühlen hätte auskristallisieren sollen; es entstanden aber niemals irgend beträchtliche Mengen davon. Dieses Arbeiten in der Wärme erschwerte uns die Erkenntnis des Reaktionsverlaufs leider sehr, denn ein Teil des Imidosulfamids zersetzte sich dabei immer nach der Gleichung $\text{NH}(\text{SO}_2.\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2.\text{SO}_2\text{H} + \text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$, so daß wir stets Gemische von Sulfamid- und Imidosulfamidsilber erhielten¹⁾, deren Analysen wir nicht deuten konnten, zumal die Eigenschaften dieser Salze nicht den früheren Angaben der Literatur entsprechen. So hatten Hantzsch und Stuer²⁾ angegeben, daß Imidosulfamid in neutraler wie saurer Lösung augenblicklich in Sulfamid und Amidosulfosäure zerfällt, und hatten dies durch Leitfähigkeitsbestimmungen bewiesen. Ephraim und Michel hatten zwar bereits beobachtet, daß dieser Körper einige Zeit in saurer Lösung bestehen kann, aber eine derartige Beständigkeit, daß er sogar beim Stehen über Nacht in saurer Lösung nur teilweise zerfällt, hatten wir nicht vermutet. Außerdem ist bisher das Sulfamidsilber nur wasserfrei beschrieben worden, während es, in der Kälte gefällt, einen stets wechselnden und zuweilen sehr hohen Wassergehalt besitzt. Schließlich macht der amorphe Zustand der Salze es schwierig, ihre Reinheit zu erkennen. Erst als diese Tatsachen festgestellt waren, gelang es uns, nach Wunsch entweder reines Imidosulfamidsilber oder reines Sulfamidsilber darzustellen.

Zur Gewinnung von Sulfamid ist es aber gar nicht nötig, erst das Silbersalz zu bereiten. Das Imidosulfamid-Chlorammonium-Gemisch wird einfach gelöst, angesäuert und in gelinder Wärme zur Trockne verdampft oder im Laufe einiger Tage bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Hierbei entsteht eine Mischung von Ammoniumchlorid, Amidosulfosäure und Sulfamid, von denen nur letzteres in trockenem Essigäther löslich ist und daraus bereits das erstemal in

¹⁾ Amidosulfosaures Silber bleibt in Lösung.

²⁾ Diese Berichte 38, 1022 [1905].

großer Reinheit krystallisiert; während Traube seinen Schmelzpunkt zu 81° , Hantzsch zu 91.5° und Ruff zu 92° (unkorr.) angibt, schmolz unser Produkt ohne weitere Reinigung gegen 93° .

Versuche.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amidosulfosäure.

Fein verriebenes Phosphorpentachlorid wirkt auf gepulverte und gesiebte Amidosulfosäure bei Zimmertemperatur im Laufe von Wochen noch kaum ein, viel schneller bei 70° , recht energisch bei 90° .

Der Versuch wurde in einem durch Quecksilber von der Außenluft abgeschlossenen Gefäß ausgeführt, und zwar erwies sich die Anwendung von 5 Gewichtsteilen Phosphorchlorid auf ein Gewichtsteil der Säure (etwas mehr als 2 Moleküle auf 1 Molekül) am geeignetsten. Wurde weniger Phosphorchlorid verwandt, so blieb ein entsprechender Teil der Säure unangegriffen.

Das Gemisch schmilzt beim Erwärmen unter lebhafter Gasentwicklung und geht schließlich in eine olivengrüne Flüssigkeit über. Diese wurde, sobald die Gasentwicklung nachgelassen hatte, durch Glaswolle filtriert und auf einem siedenden Wasserbade unter vermindertem Druck und Abschluß der Luftfeuchtigkeit destilliert. Es geht Phosphoroxychlorid mit geringen Mengen von Phosphortrichlorid über, und es hinterbleibt eine dicke, dunkelbraune Flüssigkeit, die bei Zimmertemperatur nicht krystallisiert. Bei längerem Abkühlen unter 0° scheidet sie jedoch schöne, weiße, blättrige Krystalle in reichlicher Menge aus, welche auf Ton über Phosphorpentoxyd getrocknet wurden. Die Substanz raucht schwach an der Luft. Beim Einwerfen in Wasser schmilzt sie infolge der Reaktionswärme zu einem Öl, das beim Bewegen des Wassers infolge der dadurch erfolgenden Wärmeableitung wieder erstarrt, sehr bald aber aufgelöst wird. Kleine Partikeln fahren auf der Oberfläche des Wassers lebhaft umher, bevor sie sich auflösen. Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde zu $33-34^{\circ}$ gefunden; infolge der unvermeidlichen Zersetzung durch die Luftfeuchtigkeit ist diese Temperatur vielleicht ein wenig zu niedrig, ebenso wie der Chlorgehalt in den Analysen etwas zu niedrig gefunden wurde.

0.4143 g Sbst.: 0.6910 g Ag, 0.4050 g BaSO₄. — 0.4595 g Sbst.: 0.4482 g BaSO₄. — 1.3205 g Sbst.: 1.2750 g BaSO₄, 0.5615 g Mg₂P₂O₇. — 1.2055 g Sbst.: 2.0320 g Ag, 0.5210 g Mg₂P₂O₇. — 0.4303 g Sbst.: 16.57 ccm n_{10} -H₂SO₄. — 0.6446 g Sbst.: 24.95 ccm n_{10} -H₂SO₄.

NH₂.SO₂Cl + PCl₅.

Ber. Cl 56.12,	S 12.65,	N 5.53,	P 12.25.
Gef. » 54.79, 55.37, » 13.52, 13.39, 13.29, » 5.42, 5.39, » 11.84, 12.03.			

Auch mit der Formel NH₂.SO₂Cl + POCl₃, welche Cl 52.79, S 11.89, N 5.20 und P 11.52 erfordert, stimmen die gefundenen Werte leidlich über-

ein; dann wäre aber ein Überschuß von Chlor gefunden worden, der nur von einer Verunreinigung mit Phosphorchloriden herrühren könnte und demnach auch einen Mehrgehalt von Phosphor bedingen sollte, während umgekehrt gerade zu wenig Phosphor gefunden wurde. Die Entstehung des Phosphortrichlorids muß der Dissoziation des überschüssig zugegebenen Pentachlorids zugeschrieben werden, woraus sich übrigens erklärt, daß zur Durchführung der Reaktion das Doppelte der berechneten Menge Pentachlorid nötig ist.

Die Substanz ist gegen Wasserdämpfe sehr empfindlich. Bereits bei 14-tägigem Stehen über nicht besonders entwässertem Chlorcalcium war der Chlorgehalt auf 48.3 % zurückgegangen, der Schwefelgehalt auf 14.4 % gestiegen. Bei der Behandlung mit Wasser entsteht außer Chlorwasserstoff phosphorige Säure und Amidosulfosäure; letzteres ist ein Beweis dafür, daß der Rest SO_2NH_2 während der Reaktion unangegriffen geblieben ist. Beim Kochen mit Natronlauge wird daher kein Ammoniak abgespalten, sondern erst bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr mit rauchender Salzsäure. Auch Bromnatronlauge, welche, wie Ephraim und Michel fanden, Amidosulfosäure nicht angreift, entwickelte im Wagner-Knoopschen Apparat aus 0.2351 g Substanz nur 3.00 ccm Stickstoff bei 14° und 714 mm, d. h. nur 1.41 % statt 5.53 %.

Durch Erhitzen läßt sich die Doppelverbindung, wie übrigens viele der Doppelverbindungen mit Phosphorchloriden, leider nicht in ihre Komponenten zerlegen. Sie zersetzt sich beim Versuche, sie zu destillieren, sehr weitgehend; schließlich entweicht sogar freies Chlor, während der Rückstand dunkelbraun, fast schwarz und ziemlich dick wird, nach dem Erkalten aber teerig bleibt. Ein solcher Rückstand enthielt z. B. 41.22 % Chlor, 23.81 % Schwefel, 2.62 % Stickstoff und 7.18 % Phosphor.

Einwirkung von Thionylchlorid auf Amidosulfosäure.

Die Reaktion zwischen Amidosulfosäure und Thionylchlorid vollzieht sich beim Kochen am Rückflußkühler noch nicht, wohl aber bei höherem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr. Man verwendet zweckmäßig für jede Operation 4—5 g wohlgetrocknete und staubfein gepulverte Amidosulfosäure und soviel Thionylchlorid, daß dieses im Schießrohr noch etwa 1 cm über der damit durchfeuchteten Säure steht. Wesentlich für die Darstellung eines reinen Produktes ist es, die Temperatur nicht zu hoch steigen zu lassen, da sonst das Reaktionsprodukt zusammenbackt und einen erheblichen Teil der Amidosulfosäure durch Umhüllung der Reaktion entzieht. Arbeitet man bei etwa 105—110°, so läßt sich der veränderte Teil nach mehrstündigem Erhitzen, Ablassen des Drucks und Auswaschen mechanisch vom Unveränderten trennen. Man kann aber auch durch mehrtägiges Fort-

setzen des Erhitzens, wenn man zuweilen erkalten läßt und den Druck abläßt, sämtliche Amidosulfosäure umwandeln.

Das Auswaschen der Substanz muß im Rohr selbst stattfinden. Hierzu eignet sich Schwefelkohlenstoff, der auch den gleichzeitig in kleiner Menge entstehenden Chlorschwefel fortnimmt. Auch Ligroin und andere ähnliche Auswaschnittel sind verwendbar. Man wäscht zunächst durch Dekantieren und verbindet später zwecks Trocknung mit einem Vakuum.

Das Reaktionsprodukt bildet eine ziemlich voluminöse, krystallinische Masse, die in feuchtem Zustande so durchscheinend ist, daß sie fast gallertartig erscheint. Unveränderte Amidosulfosäure ist daher dem Auge deutlich bemerkbar. An der Oberfläche zeigt die Substanz häufig deutlich ausgebildete Krystallblättchen, auch an den Wandungen des Schießrohrs waren aus dem Thionylchlorid solche Krystalle auskrystallisiert, aber nur in geringer Menge, so daß es nicht etwa möglich erschien, die Substanz durch Umkrystallisieren aus Thionylchlorid zu reinigen.

Ausgewaschen und getrocknet, ist die Substanz fast weiß, schwach gelblich. Der Schmelzpunkt im geschlossenen Röhrchen lag bei etwa 152°, doch ist der Schmelzpunkt vielleicht etwas höher anzusetzen, da der Körper gegen die Feuchtigkeit der Luft, welche sich beim Umfüllen in das Schmelzrohr nicht ausschließen läßt, empfindlich ist. Die Verbindung raucht an der Luft und zerfließt allmählich. In Wasser löst sie sich unter schwachem Zischen; ist die Wassermenge gering, so scheidet sich häufig ein weißes Pulver aus, das sehr bald in Lösung geht.

Die Abweichungen der gefundenen von den theoretischen Analysenwerten erklären sich genügend durch die Schwierigkeit, die Amidosäure vollständig zu entfernen, die Substanz auszuwaschen und die Luftfeuchtigkeit auszuschließen.

0.3459 g Sbst.: 0.2705 g Ag. — 0.0858 g Sbst.: 0.0657 g Ag, 0.1500 g BaSO₄. — 0.3606 g Sbst.: 0.6043 g BaSO₄; 27 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄ (nach Aufschluß mit konzentrierter Salzsäure bei 170°). — 0.2074 g Sbst.: 14.9 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄ (ohne Aufschluß direkt mit Natronlauge destilliert). — 0.1435 g Sbst.: 11.4 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

Cl.SO₃NH₄. Ber. S 23.97, Cl 26.59, N 10.48.

Gef. » 24.00, 23.27, » 25.69, 25.74, » 10.48, 10.06, 11.12.

Außer diesen Analysen wurde noch eine größere Reihe anderer ausgeführt, welche im allgemeinen keine wesentlichen Abweichungen gaben. Nur in einem Falle wurden deutlich abweichende Werte erhalten, nämlich N 11.28, S 27.76 und Cl nur 16.94, entsprechend den Atomverhältnissen N:S:Cl = 0.81:0.86:0.48; in dem betreffenden Falle war die Substanz vor der Analyse 14 Tage im zugeschmolzenen Rohr unter ihrer Mutterlauge aufbewahrt worden und hatte sich äußerlich nicht verändert.

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf das Reaktionsprodukt zwischen SOCl_2 und $\text{NH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$.

Dieses Reaktionsprodukt wurde im Darstellungsgefäß nach genügendem Auswaschen mit einem erheblichen Überschuß von flüssigem Ammoniak übergossen, das, auch bei Kühlung, sofort in heftiges Kochen gerät. Es entsteht eine Lösung, und nur die etwa beige-mischte unveränderte Amidosulfosäure bleibt ungelöst zurück. Nunmehr wird das überschüssige Ammoniak verdunstet und die letzten Spuren desselben an der Saugpumpe entfernt, doch kehrt der Ammoniakgeruch mehrmals zurück; auch Hantzsch und Stuer haben beobachtet, daß das mit Ammoniakgas gesättigte Imidosulfamid einen Teil des Ammoniaks allmählich wieder verliert. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und eine sehr geringe Menge eines gelatinösen Niederschlages abfiltriert. Nunmehr wurde mit Salpetersäure schwach angesäuert und zunächst das Chlor mittels Silbernitrat, von dem gleich ein großer Überschuß zugegeben wurde, ausgefällt und abfiltriert. Das erste Mal wurde in gelinder Wärme gearbeitet. Hätte sich Trisulfimid gebildet, so hätte dessen Silbersalz beim Erkalten der schwach sauren Lösung auskristallisieren sollen; dies trat aber nicht ein, sondern es bildete sich beim Abkühlen höchstens eine ganz unbedeutende Trübung. Nunmehr wurden die Silbersalze der Schwefelstickstoffverbindungen durch vorsichtige Neutralisation mit Ammoniak in drei Fraktionen gefällt. Die erste, nur kleine Fraktion wurde verworfen, die zweite wurde analysiert.

0.1257 g Sbst.: 0.0721 g Ag, 0.0889 g BaSO_4 , 6.65 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$$\text{Atomquotienten: (Ag)} \frac{57.36}{108} : (\text{SO}_2) \frac{19.43}{64} : (\text{N}) \frac{7.42}{14} =$$

$$0.531 : 0.304 : 0.530,$$

d. h. angenähert 2 : 1 : 2, wie die Formel $\text{SO}_2(\text{NHAg})_2$, aq es verlangt. Der Wassergehalt, der sich zu 15.79 % berechnet, entspricht keinem ganzzahligen Verhältnis. Der offenbar etwas zu hohe Schwefelgehalt läßt auf Beimengung einer anderen Substanz schließen, die später als Imidosulfamid erkannt wurde.

Die dritte Fraktion bestand aus reinem, wasserfreiem Sulfamid-silber.

0.0273 g Sbst.: 0.0183 g Ag.

$\text{SO}_2(\text{NHAg})_2$. Ber. Ag 69.67. Gef. Ag 69.23.

Derartige Resultate wurden wiederholt erhalten. Erwähnt sei hier nur noch ein Versuch, welcher sich von den anderen dadurch unterschied, daß ein besonders silberreiches Salz erhalten wurde. Es war dies der Fall, als die Reaktion mit flüssigem Ammoniak unter Kühlung mit Kohlensäure und Äther vorgenommen wurde. Die Mittelfraktion des so erhaltenen Silbersalzes gab folgende Werte:

0.2599 g Sbst.: 0.4725 g BaSO₄, 12.34 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄. — 0.1755 g Sbst.: 0.1067 g Ag.

$$\begin{aligned} \text{Atomquotienten: (Ag)} \frac{60.79}{108} : (\text{N}) \frac{6.75}{14} : (\text{S}) \frac{12.68}{32} \\ = 0.562 : 0.482 : 0.396, \end{aligned}$$

d. h. etwa 6:5:4.

Salze derartiger Zusammensetzung sind von Ephraim und Michel erhalten worden, welche ihre Konstitution diskutierten.

Nachdem erkannt worden war, daß das Reaktionsprodukt frei von Trisulfimid war, erschien es unnötig, die Silbersalze in der Wärme zu fällen, und sobald die Erwärmung der Lösung unterblieb, hatte der Niederschlag die Zusammensetzung des Imidosulfamidsilbers, besonders in der letzten Fraktion:

Zweite Fraktion: 0.2383 g Sbst.: 0.1138 g BaSO₄, 6.40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄.

$$\text{Atomquotienten: (N)} \frac{3.75}{14} : (\text{S}) \frac{6.53}{32} = 0.27 : 0.20,$$

also sehr angenähert 3:2.

Dritte Fraktion: 0.4016 g Sbst.: 0.1639 g Ag, 0.1920 g BaSO₄, 13.35 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄. — 1.3328 g Sbst.: 0.5443 g Ag, 0.6788 g BaSO₄, 47.35 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄.

Gef.: Ag 40.81, 40.83, N 4.66, 4.97, S 6.56, 6.99.

Atomquotienten: » 0.377, 0.378, » 0.33, 0.355, » 0.21, 0.218.

Dieses Salz gab nun beim Umfällen aus saurer Lösung mit Ammoniak in der Wärme Sulfamidsilber.

0.2408 g Sbst.: 0.1560 g Ag, 0.1749 g BaSO₄.

SO₂(NHAg)₂, H₂O. Ber. Ag 65.86, BaSO₄ 19.51.

Gef. » 64.78, » 19.94.

Die Richtigkeit der hier entwickelten Anschauungen, deren Erkenntnis durch den unregelmäßigen Wassergehalt, sowie die über Erwarten große Beständigkeit des Imidosulfamids in saurer Lösung anfangs erschwert war, wird schärfer bewiesen durch die Untersuchung der Einwirkungsprodukte von Sulfurylchlorid auf flüssiges Ammoniak:

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf flüssiges Ammoniak. Darstellung von Sulfamid.

Aus den in der Arbeit von Ephraim und Michel entwickelten Gründen war es wünschenswert, Sulfurylchlorid auf einen möglichst großen Überschuß von Ammoniak einwirken zu lassen. Dies schien am besten möglich bei Verwendung von flüssigem Ammoniak. Läßt man Sulfurylchlorid in mit Kohlensäure-Äther gekühltes, überschüssiges, flüssiges Ammoniak tropfen, so verläuft die Reaktion äußerst heftig, fast explosionsartig; auf dem Boden und an den Wänden des Gefäßes setzt sich ein dicker, weißer Niederschlag ab. Nunmehr

wurde der Überschuß an Ammoniak verdunstet und der Rückstand, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, in Imidosulfamidsilber verwandelt. Auch hier trat beim Lösen in Wasser die gelatinöse Verbindung in sehr geringen Mengen auf, und auch hier wurde festgestellt, daß Trisulfimid nicht entstanden war. Die zweite Fraktion einer solchen Darstellung hatte, an der Luft getrocknet, folgende Zusammensetzung:

0.8265 g Sbst.: 0.4898 g BaSO_4 , 28.75 ccm $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.4986 g Sbst.: 0.1890 g Ag.

$\text{Na}(\text{SO}_2\cdot\text{NHAg})_2 + 19 \text{ H}_2\text{O}$.

Ber. Ag 38.67, N 5.01, S 7.64, H_2O 40.81.

Gef. » 37.90, » 4.94, » 8.14, » 40.88 (Diff.).

Bereits bei 45—50° verlor das Salz innerhalb 8 Stunden mehr als 15 Mol. Wasser.

0.1779 g Sbst.: 0.0594 g H_2O .

Ber. 15 H_2O 32.21. Gef. H_2O 33.39.

Bei einer ganz ebenso ausgeführten Neudarstellung enthielt das Salz viel weniger Wasser.

0.4020 g Sbst.: 0.2360 g Ag, 0.3612 g BaSO_4 , 22.12 ccm $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{Na}(\text{SO}_2\cdot\text{NHAg})_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$. Ber. Ag 59.00, S 11.63, N 7.64.

Gef. » 58.71, » 10.63, » 7.69.

Der Mehrgehalt an Schwefel ist bereits auf eine geringe Beimengung von Sulfamidsilber zurückzuführen. Die Beimengung von Sulfamid ist nicht von Anfang an in dem Reaktionsprodukt vorhanden, sondern entsteht aus diesem erst allmählich. Dies ließ sich auf verschiedene Weise zeigen¹⁾, doch sei von den Beweisen hierfür an dieser Stelle nur einer angeführt: Essigester erwies sich als ein ganz vorzügliches Umkrystallisierungsmittel für Sulfamid, da Ammoniumchlorid, Amidosulfosäure und das Ammoniumsalz des Imidosulfamids darin völlig unlöslich sind. Das Einwirkungsprodukt von Sulfurylchlorid auf Ammoniak wurde daher nach Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks mehrere Stunden mit trockenem Essigester digeriert und dieser dann nach dem Filtrieren verdunstet, wobei er sich als nicht annähernd gesättigt mit Sulfamid erwies. Ließ man aber den ausgezogenen Rückstand längere Zeit an der feuchten Zimmerluft stehen, so reicherte sich in ihm neu gebildetes Sulfamid immer mehr an, wie sich durch wiederholtes Ausziehen mit Essigester feststellen ließ. Übrigens konnte man, nachdem so eine Methode zur Entfernung des Sulfamids gegeben war, auch das Imidosulfamidsilber in völliger Reinheit darstellen. Man hatte nur das

¹⁾ Vergl. die später erscheinende Dissertation von M. Gurewitsch, Bern.

Sulfamid mit Essigester auszuziehen und dann den Rückstand möglichst schnell und bei niedriger Temperatur auf Imidosulfamidsilber zu verarbeiten. So wurde in der Tat ein sehr reines Material erhalten, das übrigens, entsprechend der niedrigen Darstellungstemperatur, nicht weniger als 46 Mol. Wasser enthielt.

0.9623 g Sbst.: 0.2355 g Ag, 0.3628 g BaSO₄, 20.0 ccm n_{10}° -H₂SO₄.

NaAg(SO₃.NHAg)₂ + 46 H₂O.

Ber. Ag 24.47, S 3.12, N 4.83, H₂O 62.43.

Gef. » 24.47, » 2.91, » 5.18, » 62.26.

Zur Darstellung von Sulfamid unterwirft man demgemäß das Einwirkungsprodukt des Sulfurylchlorids in überschüssigem Ammoniak der Hydrolyse, in dem man es in wenig Wasser löst und ganz schwach ansäuert. Die saure Reaktion nimmt infolge von Bildung von Amidosulföure bald zu. Im Laufe von 2—3 Tagen verdunstet man im Vakuum zur Trockne, unbekümmert um die Ausscheidung krystallisierter Amidosulföure, und zieht schließlich mit Essigester aus, der beim Verdunsten Sulfamid vom Schmp. 93° hinterläßt.

0.2789 g Sbst.: 0.6694 g BaSO₄. — 0.1871 g Sbst.: 39.15 ccm n_{10}° -H₂SO₄.

SO₂(NH₂)₂. Ber. S 33.33, N 29.16.

Gef. » 33.20, » 29.25.

A n h a n g.

Silber-ammonium-amidosulfat, NH₂.SO₃ Ag, NH₂.SO₃.NH₄.

Diese bisher noch nicht beschriebene Verbindung wurde zufällig bei Versuchen zur Darstellung des amidosulfosauren Silbers erhalten. Zu ihrer Gewinnung neutralisiert man Amidosulföure mit Ammoniak und setzt die berechnete Menge Silbernitrat hinzu. Es tritt keine Fällung ein, sondern die Flüssigkeit krystallisiert erst nach dem Konzentrieren bis zur Sirupskonsistenz, und zwar ziemlich plötzlich, zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Diese Masse löst man in möglichst wenig Wasser, impft mit etwas fester Substanz und erhält so bei langsamem Krystallisieren Krystallkörner von rhomboedrischem Habitus.

0.6016 g Sbst.: 0.2058 g Ag. — 0.3571 g Sbst.: 0.5278 g BaSO₄.

NH₄Ag(SO₃.NH₂)₂. Ber. Ag 33.97, SO₃ 50.31.

Gef. » 34.21, » 50.68.

Bern, Anorgan. Laborat. der Universität.