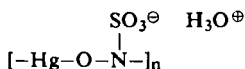


KLAUS BRODERSEN, LIESELOTTE STUMPP und GUDRUN KRAUSS

Zur Mercurierung des Sulfamids und der Hydroxylamin-mono-sulfonsäure

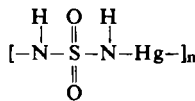
Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen, Anorganische Abteilung
(Eingegangen am 5. Oktober 1959)

Sulfamid, $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$, kann in wäßrigen Lösungen mit Quecksilber(II)-acetamid oder -acetat mercuriert werden. Die Zusammensetzung der unlöslich anfallenden Mercurierungsprodukte hängt von den Versuchsbedingungen ab. — Die Hydroxylamin-mono-sulfonsäure, HONHSO_3H , läßt sich mit Quecksilber(II)-perchlorat mercurieren. Hierbei bildet sich eine unlösliche Verbindung, die offenbar Kettenstruktur besitzt:



1. MERCURIERUNGSVERSUCHE AM SULFAMID

Die Mercurierung von Amiden führt zu Verbindungen mit dreibindigen Stickstoffatomen¹⁾, die Gruppen- oder Kettenstrukturen²⁾ haben können. So liegen wahrscheinlich Kettenstrukturen beim Quecksilber(I)- und -(II)-diacetylhydrazid^{3,2)} oder bei den mercurierten Salzen der Amido-sulfonsäure^{1,4)} vor. Da zu erwarten ist, daß auch das Produkt der Mercurierung des Sulfamids Kettenstruktur besitzt (nebenstehende Formel), wurde die Darstellung dieser Verbindung, $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2\text{Hg}$, versucht.



Nach älteren Angaben von W. TRAUBE wird das Sulfamid nicht von Quecksilber(II)-chlorid, wohl aber von -nitrat in wäßrigen Lösungen mercuriert. Die Zusammensetzung der farblosen, unlöslichen Mercurierungsprodukte soll dabei von der Konzentration der verwendeten Lösungen abhängen⁵⁾.

Bei unseren Versuchen wurden Quecksilber(II)-acetat und -acetamid als Mercurierungsmittel ausgewählt und Reihenversuche durchgeführt⁶⁾, bei denen die Konzentration der Lösungen, das Mol.-Verhältnis Sulfamid zu Mercurierungsmittel, die Geschwindigkeit und die Reihenfolge der Vereinigung der beiden Lösungen variiert wurden. Nach unseren Befunden hängt die analytisch gefundene Zusammensetzung der Präparate von fast allen obengenannten Bedingungen bei der Darstellung ab. So wächst der Gehalt an Quecksilber in den Fällungsprodukten bei Erhöhung der Geschwindigkeit der Vereinigung der beiden Lösungen, bei Verdünnung und bei Umsetzung mit Mercurierungsmittelüberschuß. Bei den aus sehr verdünnten Lösungen gefällten Präparaten tritt — wie die Analysenwerte zeigen — schon teilweise Hydrolyse ein. Häufig

1) K. BRODERSEN, Habilitationsschrift, Univ. Tübingen 1957.

2) K. BRODERSEN und L. KUNKEL, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 34 [1959].

3) K. BRODERSEN und L. KUNKEL, Chem. Ber. **91**, 2698 [1958].

4) K. A. HOFMANN, E. BIESALSKI und E. SÖDERLUND, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1731 [1912].

5) W. TRAUBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 610 [1893].

6) G. KRAUSS, Staatsexamens-Zulassungsarbeit, Univ. Tübingen 1959.

gelingt die Mercurierung nicht vollständig. Dieses Verhalten des Sulfamids bei der Mercurierung hängt offenbar damit zusammen, daß auch die unvollkommen mercurierten Produkte schon vollständig unlöslich sind und — wenn überhaupt — nur langsam weiter mercuriert werden können.

Die *Debyeogramme* der Präparate⁶⁾ zeigen, daß bei allen Mercurierungsversuchen mehrere Verbindungen nebeneinander anfallen.

Die *Infrarotspektren* (siehe Tab. 1) weisen die zu erwartenden N—H-Valenzschwingungsbanden, die N—H-Deformationsfrequenzen und die SO₂-Valenzschwingungen auf. Im Bereich der SO₂-Valenzfrequenzen treten 3 oder 4 Banden auf. Dieser Befund deutet ebenfalls

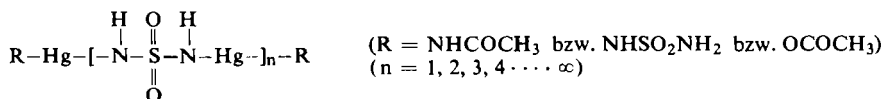
Tab. 1. Infrarotspektren von Mercurierungsprodukten des Sulfamids^{*)}

61.4 % Hg	68.3 % Hg	70.1 % Hg	Zuordnung
	3390 (5)	3410 (6)	N—H-Valenzfrequenzen
3240 (10)	3250 (10)	3230 (9)	N—H-Valenzfrequenzen
	1620 (2)	1626 (1)	N—H-Deformationsschwingungen
1545 (4)	1550 (2)	1530 (1)	
1320			
1270 (9)	1267 (9)	1268 (9)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S}=\text{O} \end{array}$ - und $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S}=\text{N} \end{array}$ - Valenzfrequenzen
1210 (8)	1208 (8)	1210 (8)	
1127 (10)	1160 (7)	1160 (7)	
1100 (9)	1100 (10)	1098 (10)	S—O- und S—N-Valenzschwingungen
	1050 (4)	1065 (8)	
978 (8)	976 (5)		
920 (8)	909 (9)		
900 (8)		893 (10)	
	818 (3)		
765 (7)			
734 (6)	741 (6)	741 (6)	

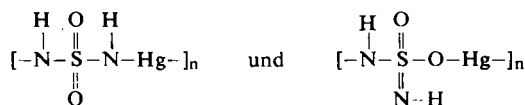
^{*)} Die Zahlen zeigen die Lage der Absorptionsmaxima in Wellenzahlen, cm⁻¹, an, die Ziffern in Klammern bedeuten die relativen Intensitäten der Banden.

auf das Vorliegen von Gemischen hin, weil nur 2 Banden für die gewinkelte SO₂-Gruppierung zu erwarten sind. Auch im Bereich der S—O- und S—N-Schwingungen enthalten die Spektren relativ viele Banden. Eine Kopplung der Schwingungen zwischen zwei Sulfamidresten in den polymeren Produkten ist wegen der großen Masse der Quecksilberatome nicht möglich. Wahrscheinlich sind deshalb neben SO₂-Gruppierungen auch SONH-Gruppierungen in den Fällungsprodukten vorhanden.

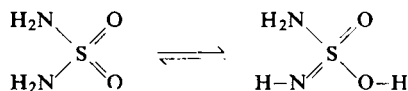
Die Mercurierung des Sulfamids kann je nach den Darstellungsbedingungen zu unvollständig mercurierten Produkten unterschiedlicher Kettenlänge führen,



wobei noch zu berücksichtigen ist, daß in den Polymeren nebeneinander folgende Gruppierungen vorliegen werden:



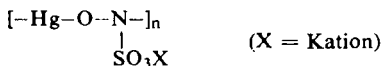
Das Verhalten des Sulfamids bei der Mercurierung in wäßrigen Lösungen findet somit in der Unlöslichkeit der teilweise mercurierten Produkte und in der Tautomerie des Sulfamids in wäßrigen Lösungen



eine Erklärung.

2. MERCURIERUNG DER HYDROXYLAMIN-MONO-SULFONSÄURE

Die Untersuchungen über die Konstitution mercurierter Amide¹⁻³⁾ haben ergeben, daß hier die Quecksilberatome immer mit 2 Stickstoffatomen kovalent verbunden sind. Im Gegensatz dazu scheint das Produkt der Mercurierung des Sulfamids — wie oben erläutert — auch Quecksilber-Sauerstoff-Bindungen zu enthalten. Die Mercurierung der Hydroxylamin-mono-sulfonsäure kann zu einer Verbindung mit folgender Kettenstruktur führen:



Daher wurde die Darstellung dieser Verbindung versucht.

Nach älteren Untersuchungen von A. deLUC⁷⁾ soll sich das Kaliumsalz der Hydroxylamin-mono-sulfonsäure bei 60 bis 70° in wäßriger Lösung mit einer Quecksilber(II)-oxyd-Suspension mercurieren lassen. Hierbei soll eine Verbindung der analytischen Zusammensetzung „NOSO₃Hg“ erhalten werden.

Eine Nachprüfung dieser Angaben zeigte jedoch, daß sowohl unter den Versuchsbedingungen nach deLUC⁷⁾ als auch bei 20° oder 0° immer Reduktion zum metallischen Quecksilber unter Gasentwicklung und *pH*-Wert-Senkung eintritt. In den Lösungen ließen sich Quecksilber(I)-Ionen nachweisen. (Die Darstellung einer Quecksilber(I)-Verbindung, Hg₂ONSO₃K, aus Hg₂(NO₃)₂ und HONHSO₃K gelang jedoch nicht.) Es mußten daher andere Versuchsbedingungen gesucht werden, die zur Darstellung der Verbindungen HgONSO₃X führen.

Mercurierungsversuche mit salpetersauren Quecksilber(II)-nitrat-Lösungen⁶⁾ ergaben, daß dabei nicht das reine Kaliumsalz, HgONSO₃K, sondern ein Gemisch dieses Kaliumsalzes mit dem entsprechenden Hydroxoniumsalz anfällt. Die Präparate sind farblose Pulver und lösen sich nicht in Salzsäure.

Wird bei der Mercurierung eine wäßrige Lösung der freien Hydroxylamin-mono-sulfonsäure mit einer Quecksilber(II)-perchlorat-Lösung umgesetzt, so bildet sich das reine Hydroxoniumsalz, HgONSO₃⁺H₃O⁺. Es löst sich in verd. Salzsäure, beim Versetzen mit Alkali tritt Zersetzung unter Abscheidung von Quecksilbermetall ein.

Das *Debyeogramm* des Hydroxoniumsalzes ist sehr linienreich und läßt keine Aufklärung der Konstitution der Verbindung zu. Das *Infrarotspektrum* (siehe Tab. 2) zeigt die für H₃O⁺-Ionen typischen Banden. Auffällig ist das Auftreten von wenigen Banden im Bereich der SO₃-Valenz- und -Deformationsschwingungen im Vergleich mit dem Spektrum des Kaliumsalzes der Hydroxylamin-mono-sulfonsäure. Wahrscheinlich hängt dies mit der räumlichen Fixierung der N-, O- und S-Atome in

⁷⁾ Dissertat., Univ. Tübingen 1900.

der mercurierten Verbindung zusammen. Dieser Befund spricht für das Vorliegen der eingangs genannten Kettenstruktur.

Tab. 2. Infrarotspektren des Kaliumsalzes der Hydroxylamin-mono-sulfonsäure und des Hydroxoniumsalzes der mercurierten Hydroxylamin-mono-sulfonsäure*)

$\text{H}-\text{O}-\overset{\text{SO}_3^-}{\underset{\text{K}^+}{\text{N}}}-\text{H}$	$[\text{Hg}-\text{O}-\overset{\text{SO}_3^-}{\underset{\text{H}_3\text{O}^+}{\text{N}}}]_n$	Zuordnung
3180 (10)	3380 (10)	N-H- bzw. O-H-Valenzfrequenzen
2860 (6)		
1626 (2)	1595 (5)	N-H- bzw. O-H-Deformationsschwingungen
1500 (3)		
1378 (8)		
1265 (9)	1267 (7)	antisymm. SO_3 -Valenzfrequenz
1236 (9)		
1210 (10)	1188 (9)	symm. SO_3 -Valenzschwingung
1075 (7)		
1048 (10)	1038 (8)	S-N- bzw. O-N-Valenzfrequenzen
950 (5)	925 (1)	
774 (7)	758 (3)	
750 (7)	690 (4)	

*) Die Zahlen zeigen die Lage der Absorptionsmaxima in Wellenzahlen, cm^{-1} , an, die Ziffern in Klammern bedeuten die relativen Intensitäten der Banden.

Herrn Professor'Dr. WALTER RÜDORFF, Tübingen, danken wir herzlich für die Überlassung von Institutsmitteln. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für eine Sachbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Mercurierungsversuche am Sulfamid

a) mit Quecksilber(II)-acetat: Zur Darstellung der einzelnen Präparate wurden jeweils 250 mg Sulfamid in verschiedenen Wassermengen gelöst und mit wechselnden Mengen einer frisch filtrierten wäßrigen Quecksilber(II)-acetat-Lösung unterschiedlicher Konzentration versetzt. Dabei wurden auch die Geschwindigkeit und die Reihenfolge der Vereinigung beider Lösungen variiert.

$\text{SO}_2(\text{NH})_2\text{Hg}$ (294.6) Ber. 68.03 % Hg

Geschwindigkeit bei der Vereinigung der beiden Lösungen	Mole Sulfamid pro Mole Quecksilber(II)-acetat	mg Quecksilber(II)-acetat in ccm Wasser	ccm Wasser, in denen d. Sulfamid gelöst	Gew. % Hg gef.
normal	1:1.50	1243.35/8.30	1.56	67.5
normal	1:1.19	987.0/ 6.57	1.56	67.1
normal	1:1.13	937.4/ 6.25	1.56	66.3
normal	1:1	829.0/ 5.50	1.56	63.4
normal	1:0.98	810.0/ 5.30	1.56	61.3
sehr schnell unter Rühren	1:1	829.0/ 5.50	1.56	66.3
Zutropfenlassen	1:1	829.0/ 5.50	1.56	61.4
normal	1:1.13	937.4/18.75	4.60	66.6
normal	1:1.13	937.4/31.00	9.50	68.8
normal	1:1.13	937.4/62.50	15.60	70.1
normal	1:0.98	810.0/12.00	3.20	64.3
normal	1:0.98	810.0/25.00	7.55	66.1
normal	1:0.98	810.0/30.00	9.50	67.1
normal	1:0.98	810.0/35.00	15.60	69.8

b) *mit Quecksilber (II)-acetamid*: Die Darstellung der Präparate wurde unter den gleichen Bedingungen wie bei den Versuchen mit Quecksilber(II)-acetat vorgenommen. Hier wurden jeweils 326 mg Sulfamid verwendet.

Geschwindigkeit bei der Vereinigung der beiden wäßr. Lösungen	Mole Sulfamid pro Mole Quecksilber(II)- acetamid	mg Queck- silber(II)- acetamid in ccm Wasser	ccm Wasser, in denen d. Sulfamid gelöst	% Hg	% N	% S
Zutropfenlassen	1:1.12	1203.0/ 8	2	62.6	9.8	10.8
sehr schnell	1:1.12	1202.9/ 8	2	66.7	9.6	10.4
normal	1:1.12	1203.1/40	10	68.9	10.1	10.2
normal	1:1.12	1202.8/80	20	71.5	8.4	8.3
normal	1:1.18	1266.1/ 8	2	67.9	9.5	9.4
normal	1:0.94	1014.1/ 8	2	63.5	10.4	10.6

Die Bestimmung des Quecksilbers wurde als Sulfid nach VOLHARD oder durch Titration mit Rhodanid, die des Schwefels nach Aufschluß in einer Stahlbombe mit Natriumperoxyd als Bariumsulfat, und die des Stickstoffs volumetrisch nach DUMAS vorgenommen. Die analytische Zusammensetzung aller Präparate ist nicht von der Reihenfolge der Vereinigung beider Lösungen abhängig.

Die *Debyeogramme* wurden mit Kupfer-K α -Strahlung, die *Infrarotspektren* mit einem Perkin-Elmer Modell 21 an in Kaliumbromid gepreßten Proben aufgenommen.

2. Mercurierung der Hydroxylamin-mono-sulfonsäure

a) *Versuche zur Darstellung des Kaliumsalzes der mercurierten Hydroxylamin-mono-sulfonsäure*: 2 g des Kaliumsalzes der Hydroxylamin-mono-sulfonsäure, HONHSO₃K, das nach E. DEGENER und F. SEEL⁸⁾ dargestellt worden war, wurden bei 0° mit 2.86 g frisch geschlämmtem Quecksilber(II)-oxyd in 8 ccm halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst, mit ca. 30 ccm 1 n KOH bis zur beginnenden Trübung versetzt und über Nacht im Eisschrank gelassen. Die gelben Niederschläge wurden bei den einzelnen Präparaten am nächsten Morgen abfiltriert und im Vakuumexsikkator getrocknet. Beim Trocknen bei 100° zersetzten sich die Präparate.

Analysenwerte	% K	% N	% Hg	% S
Präparat 1	6.68	3.36	57.1	8.48
Präparat 2	6.40	3.11	56.1	8.00
Präparat 3	6.40	3.06	55.4	8.37
berechnete Werte für HgONSO ₃ K · H ₂ O	10.63	3.80	54.64	8.71

Die Bestimmungen des Quecksilbers, Schwefels und Stickstoffs wurden wie oben vorgenommen, die des Kaliums mit Perchlorsäure.

b) *Darstellung des Hydroxoniumsalzes der mercurierten Hydroxylamin-mono-sulfonsäure*: Aus einer Lösung von 3.7 g des Kaliumsalzes der Hydroxylamin-mono-sulfonsäure, HONHSO₃K, in 21 ccm Wasser wurde durch Zugabe eines geringen Überschusses an Perchlorsäure das Kalium ausgefällt und als Perchlorat nach Stehenlassen über Nacht bei 0° abfiltriert. Zu dieser Lösung wurde bei 0° eine Lösung von 1 Mol Quecksilber(II)-oxyd (pro Mol der Hydroxylamin-mono-sulfonsäure), in Perchlorsäure gelöst, gegeben, über Nacht im

⁸⁾ Z. anorg. allg. Chem. **285**, 132 [1956].

Eisschrank stehengelassen, auf gekühlter Nutsche abfiltriert und über Phosphorpentoxid im Exsikkator im Eisschrank getrocknet. Die Substanz darf auf dem Filter nur mit gekühltem Äther gewaschen werden, da schon Methanol unter Quecksilberabscheidung zersetzt.

[HgONSO₃]H₃O (329.7) Hg 60.84 Ber. N 4.24 S 9.73 Gef. Hg 60.53 N 4.21 S 9.77

Während das noch feuchte Präparat sich leicht zersetzt, scheint es nach Trocknen beständiger zu sein. Zur Aufnahme des Infrarotspektrums ließ sich die Verbindung jedoch nicht in Kaliumbromid pressen. Sie wurde deshalb mit Hilfe von Äther auf Kochsalzscheiben aufgebracht.

GÜNTER KRESZE und HANS-PETER PATZSCHKE

Zur Struktur von Organoschwefelverbindungen, III¹⁾

Addition von Thiophenolen an Thionylaniline; ein Weg zu Alkylaryltrisulfiden

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 5. Oktober 1959)

Unter milden Bedingungen werden Thiophenole an Thionylaniline unter Bildung von *N*-Arylthionamidsäurethioestern addiert; Eigenschaften und Reaktionen dieser unbeständigen Addukte werden beschrieben. Die Umsetzung mit Alkylmercaptanen führt zu Alkylaryltrisulfiden.

In der I. Mitteil.²⁾ war dargelegt worden, daß aus physikalischen Eigenschaften auf das Vorliegen einer NS-Vierelektronenverbindung in den Thionylanilinen, ArNSO, geschlossen werden kann. Diese Bindung unterscheidet sich nun in ihrem chemischen Verhalten, speziell in ihrer Additionsfähigkeit, von äußerlich analogen Systemen: in den meisten Fällen, so bei der Hydrolyse oder bei der Reaktion mit Aminen oder Hydrazinen, tritt Umsetzung unter Bildung des Amins ArNH₂ und eines Derivats der schwefligen Säure ein³⁾. Es sind nur 2 Reaktionstypen bekannt, bei denen eine NS-Einfachbindung bei der Addition erhalten bleibt: die Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen zu Sulfinsäureaniliden⁴⁾ und die Addition an Diene⁵⁾, bei denen die Thionylaniline als Dienophile reagieren.

Wir haben versucht, bei einer einfacheren Reaktion die primären Addukte zu fassen, und dazu die Umsetzung von Thionylanilinen mit Mercaptanen bzw. Thio-

1) II. Mitteil.: G. KRESZE und U. UHLICH, Chem. Ber. **92**, 1048 [1959].

2) G. KRESZE und H. SMALLA, Chem. Ber. **92**, 1042 [1959].

3) Zusammenfassung vgl. K. C. KENNARD, Organic Chemical Bulletin (Kodak) **27**, Nr. 2 [1955].

4) a) A. SONN und E. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1355 [1924]. b) A. SCHÖNBERG und Mitarbb., ebenda **66**, 237 [1933]; c) H. GILMAN und H. L. MORIS, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2399 [1926]; d) D. KLAMANN, CHR. SASS und M. ZELENKA, Chem. Ber. **92**, 1910 [1959].

5) O. WICHTERLE und J. ROCEK, C. A. **1955**, 1053.