Bijdrage tot de kennis der amiden der zwavelzuren en hunne substitutie-producten

BIJDRAGE

TOT DE KENNIS DER

AMIDEN DER ZWAVELZUREN

EN HUNNE

SUBSTITUTIE-PRODUCTEN.

BIJDRAGE

TOT DE KENNIS DER

AMIDEN DER ZWAVELZUREN

EN HUNNE

SUBSTITUTIE-PRODUCTEN.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde

AAN DE HOOGESCHOOL TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Mr. H. P. G. QUACK,

GEWOON HOOGLEERAAR IN DE RECHTSGELEERDE FACULTEIT,

MET TOESTEMMING VAN DEN ACADEMISCHEN SENAAT

EN

VOLGENS BESLUIT DER WIS- EN NATUURKUNDIGE FACULTEIT,

in het openbaar te verdedigen

op Dinsdag den 2 Februari 1875, te 1 uren

DOOR

JELLE ALBERTUS ROORDA SMIT (M. A. C.)

geboren te *Burum*.

UTRECHT,

P. W. V. D. WEIJER,

Stoomdrukkerij.

AAN

MIJNE OUDERS.

Aan het einde van mijn Academischen loopbaan, is het mij een aangename plicht, U, Hooggeleerde Heeren, Professoren in de Wis- en Natuurkundige faculteit, mijnen dank te brengen voor de welwillendheid, die ik steeds van U mocht ondervinden.

Inzonderheid dank ik U, Hooggeachte Promotor, P. J. VAN KERCKHOF voor het uitstekend onderwijs, dat ik zoolang van U mocht genieten en voor de bereidwilligheid, waarmede gij mij bij de bewerking van dit proefschrift hebt ter zijde gestaan.

Ook aan U, Hooggeleerde E. MULDER, breng ik mijn hartelijken dank voor het degelijk onderricht, dat ik van U heb genoten.

HOOFDSTUK I.

Amiden der zwavelzuren.

De zwavelwaterstof- en zwavelwaterstof-zuurstof-verbindingen zijn alle door een zuur karakter gekarakteriseerd. Analoog aan andere zuren vormen zij amiden, die echter relatief weinig zijn bestudeerd. Van de bekende amiden zijn eenige substitutieprodukten verkregen met alcoholradicalen.

De zwavelzuren zijn behalve het zwavelwaterstof, dat volgens THOMSEN [1]) eenbasisch is, alle tweebasisch.

Toch kan het zwavelwaterstof waarschijnlijk 2 amiden vormen n. l.:

$$HS.NH_2 \text{ en } NH_2.S.NH_2$$

en een imid $S = NH$ die alle echter zoo goed als nog onbekend zijn.

Van de andere zwavelzuren zijn amiden, imiden, nitrilen onbekend, behalve de amiden van het zwavelig- en zwavelzuur.

Sommige dezer amiden zijn volgens zeer gewone

1) Deutsche Ber. III. 191.

methoden verkregen, evenals gewoonlijk de meeste amiden kunnen worden bereid.

Andere echter en vooral behooren hiertoe de gesubstitueerde derivaten, werden verkregen langs zeer eigenaardige methoden, die voor andere amiden nog niet werden gebezigd.

Het aantal theoretisch mogelijke amiden, imiden enz. der verschillende zwavelzuren en de substitutieprodukten daarvan is natuurlijk zeer groot.

Nemen wij een overzicht van de verschillende zwavelzuren, zoo volgt daaruit, dat de volgende amiden en imiden moeten bestaan.

Voor H_2S

NH_2SH. $NH_2.S.NH_2$. $S=NH$.

Voor H_2S_2

$HS_2.NH_2$ $NH_2.S_2.NH_2$. $S_2=NH$.

Voor H. S. O. H (onbekend).

NH_2SO. $HS.NH_2$ $S=NH$.

Voor H_2SO_2 (hydrozwaveligzuur van SCHÜTZENBERGER).

$NH_2.SOH$.

$NH_2.S.NH_2$.

of zoo de structuur onsymmetrisch is van dit zuur zooals waarschijnlijk is:

$H.S-O-OH$.

$NH_2.S-O-OH$. $NH_2.S-O-NH_2$ $SO=NH$.

Voor H_2SO_3.

wanneer de structuur hiervan is

H. S. O. O. O. H.

NH_2. S. O. O. OH en H. S. O. O. NH_2

aminzuren

NH_2. S. O. O. NH_2

amid.

Het imid van het zwaveligzuur is dan $SO_2 = NH$. Is de constitutie van dit zuur echter HO. S. O. O. H dan verkrijgen wij NH_2. SO. OH. en HO. SO. NH_2 als isomere aminzuren NH_2. SO. NH_2 als amid en SO. HN als imid. Voor $H_2S_2O_3$ onderzwaveligzuur (H S S O. O. OH.) verkrijgen wij

S_2O_2. $(NH_2)_2$ H. $S_2O_2NH_2$ S_2O_2. NH.

Voor zwavelzuur.

NH_2SO_2OH (bekend) $NH_2SO_2NH_2$ (bekend)

SO_2HN.

Voor $O\left\{\begin{matrix}SO_2OH\\SO_2OH\end{matrix}\right.$ $O\left\{\begin{matrix}SO_2NH_2\\SO_2OH\end{matrix}\right.$ $O\left\{\begin{matrix}SO_2NH_2\\SO_2NH_2\end{matrix}\right.$

en $O\left\{\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}\right\}NH.$

Voor SO_2OH

S

SO_2OH, verkrijgen wij analoge derivaten evenzoo voor tetra en pentathionzuur, die zich van het

trithionzuur door eenvoudige tusschenschuiving van zwavelatomen tusschen de (SO_2OH) groepen afleiden. (MENDELEJEFF 1).

Verder zijn nog een aantal aminzuren mogelijk, die men verkrijgt, zoo men uit al deze zuren H resp. HO elimineert, en zoo komt tot radicalen $(SH)'$, $(SO_2OH)'$ enz. Wanneer men deze radicalen in NH_3 achtereenvolgens substitueert, dan verkrijgt men:

NH_2SH	NH_2SO_2OH	bekend
$NH.(SH)^2$	$NH(SO_2OH)_2$	
$N(SH)_3$	$N(SO_2OH)_3$	

enz.

§ 1. *Amiden van zwavelwaterstof.*

Van de theoretisch mogelijke derivaten dezer reeks is zeer weinig bekend.

Volgens MARTENS verbinden zich S_2Cl_2 en NH_3 beide in gasvorm tot eene additionele verbinding

$$4NH_3, S_2Cl_2 \text{ 2).}$$

(S_2Cl_2 kan beschouwd worden als het Chlorid van H_2S, zoowel als van HO. SS. OH. Wij kunnen n.l. in hydroxylzuren de Chloriden verkrijgen door (OH) door Cl te vervangen; in de hydrogeniumzuren wordt H alleen door Cl gesubstitueerd, b. v. HCl — Cl. Cl.)

---

1) Deutsche Ber. III. 871.

2) Journ: Chem: med: XIII 430.

Wij hebben hier eene waarschijnlijke amidvorming, vergezeld van ammoniumaccumulatie.

De constitutie dezer verbinding zou dus kunnen zijn:

$$S_2'' \left\{ \begin{array}{l} NH\,(NH_4)\,H\,Cl. \\ NH\,(NH_4)\,H\,Cl. \end{array} \right.$$

analoog b. v. aan de constitutie der samengestelde ammoniums van enkele metalen b. v.

$$Ir \left\{ \begin{array}{l} NH\,(NH_4)\,H\,Cl. \\ NH\,(NH_4)\,H\,Cl. \text{ enz.} \end{array} \right.$$

Volgens SOUBEIRAN verbindt zich ook $S\,Cl_2$ direct met NH_3.

$S\,Cl_2$ kan worden beschouwd als het Chlorid van $H_2\,S$. en van HO. S. OH; hier zou een additionele verbinding ontstaan $S\,Cl_3\,2\,NH_3$. [1])

De vraag ontstaat echter hier of SOUBEIRAN wel met zuiver $S\,Cl_2$ heeft gewerkt, daar $S\,Cl_2$ niet gemakkelijk chemisch rein te verkrijgen is en daarbij licht wordt ontleed.

FORDOS en GÉLIS herhaalden de proeven van SOUBEIRAN over inwerking van NH_3 op Chloorzwavel.

Deze onderzoekers leidden NH_3 gas door eene oplossing van zwavelchloruur in CS_2, er scheidt zich hierbij Chloorammonium af, terwijl zwafelstikstof en zwavel blijven

---

1) Ann. de Chim. et de Phys. LXVII 74.
2) Ibid. 3 XXXII 382.

opgelost; amiden van de zwavel als tusschenprodukten namen zij niet waar. Ook SOUBEIRAN had de vorming van zwavelstikstof aangetoond en dit geformuleerd als $N_2 S_3$ (in aequivalenten $N S_3$). LAURENT gaf aan dit produkt de formule N H S. 1)

FORDOS en GÉLIS gaven voor de zamenstelling van het zwavelstikstof aan NS; dus is dit volgens hen analoog zamengesteld als NO.

Het vormt zich naar de vergelijking:

$$3 S Cl_2 + 8 N H_3 = 2 N S + S + 6 NH_4 Cl.$$

Het verbindt zich nog in verschillende hoeveelheden met Chloorzwavel tot Chlorosulfaten. Door laatstgenoemde onderzoekers zijn waargenomen de volgende Chlorosulfaten van het zwavelstikstof

$1\ NS,Cl_2 S.$ $2\ NS,Cl_2 S.$ $3\ NS,Cl_2 S.$

Evenals zwavelchloruur verhoudt zich selenchloruur tegenover NH_3. 2)

Hierbij ontstaat de verbinding NSe, die evenals NS explosieve eigenschappen bezit. Bij deze reactie moet sterk worden afgekoeld, daar zij anders in dezen zin verloopt:

$$2 N H_3 + Se Cl_2 = N H_4 Cl + N. + Se.$$

---

1) Compt. rend. XXXI. 702.

2) EPENSCHIED en WÖHLER: Ann.: Chem. Pharm: CXIII 101.

Bij afkoeling ontstaat N Se, dat door water wordt geprecipiteerd.

EPENSCHIED is echter van opinie, dat aan deze verbinding de formule $Se_3 N_3 H$ toekomt.

Chloortellurium verhoudt zich geheel anders en geheel analoog aan de metaalchloruren

$$Te\ Cl_2 + 2\ NH_3 = Te \left\{ \begin{array}{l} NH_2\ HCl. \\ NH_2\ HCl. \end{array} \right.$$

dat door water wordt ontleed. [1])

Deze reactie is geheel analoog aan

$$Ir.\ Cl_2 + 2\ NH_3 = Ir \left\{ \begin{array}{l} NH_2\ HCl \\ NH_2\ HCl \end{array} \right.$$

terwijl zij verschilt van

$$PCl_3 + 3\ NH_3 = P(NH_2)_3 + 3\ HCl.$$

waar door het zure karakter van het phosphoramid de HCl niet met het produkt blijft verbonden. EPENSCHIED gelooft, dat in zijn selenstikstof nog waterstof voorhanden is. Zoo ook is het niet onwaarschijnlijk, dat zwavelstikstof nog waterstof bevat en dat hieraan de formule S = NH toekomt.

De grondreactie van SOUBEIRAN kan dan geformuleerd worden:

---

1) EPENSCHIED en WÖHLER. loc. cit.

(a) $SCl_4 + NH_3 = SNH + 2\ HCl$

(b) $S_2\ Cl_2 + NH_3 = S + NHS + 2\ HCl.$

(Het door hem gebruikte zwavelchloruur is misschien een mengsel geweest van $S_2\ Cl_2 + SCl_4$ (CARIUS) [1]), maar kan ook SCl_2 geweest zijn, daar HÜBNER en GUEROUT [2]) bewezen hebben dat $S\ Cl_2$ bestaat, zooals ook door DALZIEL en THORPE [3]) is bevestigd. Het wordt echter uiterst gemakkelijk ontleed.) Het kleine waterstofgehalte der verbinding $S = NH$ (voor deze formule word 2.12 proc. H vereischt) kan zeer goed door de genoemde onderzoekers over het hoofd zijn gezien, vooral ook omdat het zwavelstikstof explodeerbaar en dus minder geschikt is, om goed gedroogd en vervolgens op een waterstofgehalte onderzocht te worden. — HOFMANN [4]) liet $P(C_2H_5)_3$ op NS inwerken en verkreeg reactie in dezen zin

$$P(C_2H_5)_3 + NS = PS(C_2H_5)_3 + N.$$

Het is echter mogelijk dat de reactie in dezen zin is verloopen:

$$P(C_2H_5)_3 + NSH = PS(C_2H_5)_3 + N + H$$

en dat de vrijwordende H op een of andere wijze over

---

1) Ann. Chem. Pharm. CVI. 291.
2) Zeitschr. f. Chemie 1870, 455.
3) Chem. News 24. 159.
4) Chem. Gaz. 1858. 398.

het hoofd is gezien, zooals zeer ligt kan gebeuren daar zij met stikstof was gemengd.

Het eerste amid van H_2S n. l. de verbinding NH_2SH is nog onbekend. Het is een analogon van het hydroxylamin, dat beschouwd kan worden als het eerste amid van het water. H. O. H. — NH_2. O. H.

Een analogon van de eerste reactie waarbij het hydroxylamin verkregen werd n.l. door inwerking van H. in statu nascenti op Salpeterzuren aether (LOSSEN) [1]) zal voor het sulfhydrylamin wel nooit toepassing kunnen vinden.

Het is echter mogelijk, dat wanneer zwavelstikstof werkelijk is een analogon van NO dat het evenals dit H opneemt in dezen zin

$$SN + H_3 = NH_2.SH$$

Zooals voor het stikstofoxid is aangetoond.

$$NO + H_3 = NH_2OH \text{ [2]});$$

zoodat wij dan verkrijgen het amid NH_2SH.

Is het zwavelstikstof echter $NH = S$ dus een imid van zwavelwaterstof, zoo reageert het misschien evenals andere imiden met ammoniak om te vormen

$$HSN. + NH_3 = S.NH_2NH_2.$$

---

1) Zeitschr. f. Chem. neue Reihe. I. 551.

2) LUDWIG en HEIN. Deutsche. Ber. 1869. 671.

$N = SH$ kan echter ook wel 1 mol. H opnemen om overtegaan in $NH_2 SH$.

$$N S H + H_2 = NH_2 SH$$

Ik heb mij deze reacties voorgenomen, om zoo te trachten tot deze nog onbekende amiden te komen.

§ 2. *Amiden van het zwaveligzuur en zwavelzuur.*

Wanneer NH_3 op anhydriden van 2 bazische zuren inwerkt zien wij gewoonlijk de ammoniumzouten der amin zuren afgeleid van die anhydriden ontstaan b. v.

$$CO_2 + 2\ NH_3 = NH_2\ CO_2\ NH_4$$

Zoo reageert SO_2 met NH_3

$$SO_2 + 2\ NH_3 = NH_2\ SO_2 H$$

Er ontstaat eene witte massa, die door water wordt ontleed, terwijl daarin zwavelzuur en trithionzuur ammoniak oplossen. 1)

De reactie heeft plaats in dezen zin:

$$4\ NH_2\ SO_2 H + 2\ H_2\ O = (NH_4)_2\ S_3\ O_6 + (NH_4)_2\ SO_4.$$

Met overmaat van NH_3 geeft SO_2

$$SO_2 + 2NH_3 = NH_2\ SO_2\ NH_4$$

Het thionamid $SO\ (NH_2)_2$ is bekend.

---

1) Rose. Poggend. Ann. XXXIII. 275 en XLII. 425.

Het vormt zich bij de normaal reactie van het Chlorid $SO\ Cl_2$ op NH_3.

$$SO\ Cl_2 + 2\ NH_3 = SO \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \right. + 2\ H\ Cl.$$

Voor het zwavelzuur zijn drie verbindingen bekend die zich vormen bij inwerking van NH_3 op SO_3.

Het ammoniumzout van het amidzuur vormt zich bij inwerking van droog NH_3 op SO_3 (H. Rose.) [1])

$$2\ NH + SO_3 = NH_2\ SO_3\ NH_4.$$

Verder zijn eenige zouten en ethers van het amidzwavelzuur bereid. Isomeer met dit sulfaminzuur-ammoniak in eene verbinding, die men verkrijgt door SO_3 met overvloedig NH_3 te verzadigen en de overmaat hiervan later door een luchtstroom te verdrijven. Het verschilt van het eerste zout door mindere oplosbaarheid in water, door een ander smeltpunt en ook daardoor dat het gemakkelijker word ontleed, onder water opname. Misschien is het

$$NH_4 O. S. O. O. NH_2$$

$$\text{of } SO_2'' \left\{ \begin{matrix} NH_2. & H \\ NH_2. & H \end{matrix} \right\} O \quad \text{Sulfurylammoniumhydroxyd.}$$

Jacquelain verkreeg verder nog eene verbinding $SO_3.\ 3NH_3$, die misschien een ammoniumaccumulatie-produkt is van $NH_2\ SO_3\ NH_4$ dus $(NH_4)\ NH.\ SO_3\ NH_4$. [2])

---

1) Loc. cit.

2) Jacquelain Ann. de Chim. et de Phys. (3) VIII. 293.

Het sulfurylamid $NH_2 SO_2 NH_2$ zou volgens REGNAULT [1]) ontstaan bij de reactie van $SO_2 Cl_2$ op NH_3:

$$SO_2 Cl_2 + 4 NH_3 = SO_2 (NH_2)_2 + 2 NH_3 HCl.$$

Volgens H. ROSE echter zou het produkt van REGNAULT bestaan uit een mengsel van amidzwavelzuur-ammoniak en Chloorammonium. [2])

Imiden van het zwaveligzuur SO. HN en van het zwavelzuur SO_2 HN zijn nog niet bereid.

Hoogst interessante amiden van het zwavelzuur zijn door FREMY [3]) en later door CLAUS en KOCH [4]) verkregen door inwerking van salpeterigzure kali en water op zwaveligzure kali. De inwerking heeft volgens de laatstgenoemde auteurs aldus plaats:

$$4 K_2 SO_3 + KNO_2 + 3 H_2 O = (SO_2 OK)_4 NH + 4 KHO.$$

Uit dit produkt $(SO_2 OK)_4 NH$ verkregen zij door behandeling met water:

$$NH_3 (SO_2 OK)_2 \text{ enz.}:$$

FREMY had nog meer produkten geïsoleerd.

---

1) Ann. de Chim. Phys. LXXIX. 170.
2) Loc. cit.
3) Ann. Chem. Pharm. LVI. 315.
4) Zeitschr. f. Chem. 1869.

Volgens MENDELEJEFF wordt de constitutie dezer verbindingen het best uitgedrukt door $\overset{III}{N}$ en niet $\overset{V}{N}$ aan te nemen. 1)

De grondreactie van FREMY, CLAUS en KOCH zou dan volgens hem aldus moeten worden opgevat.

$$3\ KSO_3\ K + KNO_2 + 2\ H_2O = N\ (SO_2\ OK)_3 + 4\ KHO.$$

De andere door CLAUS en KOCH verkregen produkten door de behandeling met water van $(SO_2\ OK)_3\ N$ worden dan $NH\ (SO_2\ OK)_2$ en $NH_2\ SO_2\ OK$.

Deze verklaring is zeer waarschijnlijk en de hier genoemde verbindingen zijn dus primaire, secundaire en tertiaire amiden van de groep $(SO_2\ OK)'$. Het zou een bewijs voor deze aanname van MENDELEJEFF zijn, zoo het Kaliumzout van het amidzwavelzuur dat door WORONIN 2) is bereid, identisch bleek te zijn met het eene produkt van CLAUS en KOCH dat volgens deze auteurs $NH_4\ (SO_3\ K)$ is, maar volgens MENDELEJEFF, hiermee identisch moet zijn.

De amiden der andere zwavelzuren zijn nog onbekend. Wel kent men sinds lang het Clorid van het dizwavelzuur

$$O \begin{cases} SO_2\ Cl \\ SO_2\ Cl \end{cases}$$

maar hieruit is tot nog toe geen amid bereid. Het

---

1) Deutsch. Ber. III. 871.

2) Repert. de Chim. pure. II. 452.

geeft n. l. met NH_3 amidzwavelzuur ammoniak (ammoniumsulphamaat.) Ook de andere zwavelzuren zijn nog niet genoegzaam onderzocht, en hunnen amiden en imiden nog niet bekend.

Door de geringe stabiliteit dier zuren zullen deze derivaten wel moeijelijk te verkrijgen zijn, misschien enkele door de ethers met sterken ammoniak te behandelen.

HOOFDSTUK II.

Substitutieproducten der zwavelzuuramiden.

§ 1. *Van de zwavelwaterstof-amiden.*

Noemen wij R′ een willekeurig radicaal dan zijn voor het sulfhydrylamin mogelijk de volgende derivaten

$$R.\,NH.\,SH \text{ en } R_2\,N.\,SH$$

en voor R″

R″ N. SH. die zich evenals $NH_2\,SH$ afleiden van

$$NH_2\,SH - H_2 \text{ resp. van } R''\,H_2\,N.\,SH - H_2.$$

Van het hydroxylamin zijn een paar derivaten R. NH. OH bereid.

Door het op cyanzuur te laten inwerken verkregen Dresler en Stein [1]) hydroxylureum.

$$NH_2\,OH + CO.\,HN = NH_2\,CO'\,NH.\,OH$$

$$\text{waar } R = (CO.\,NH_2)'$$

---

1) Ann. Chem. Pharm. CL. 242.

Zoo is er een hydroxylbiuret 1) bereid

$$2\ CO.\ NH. + NH_2\ OH. = NH_2\ CO.\ NH.\ CO.\ NH.\ OH$$

$$\text{waar } R = (NH_2\ CO.\ NH.\ CO)'$$

Wanneer het sulfhydrylamin door de boven aangegeven reactie word bereid n. l. door inwerking van H. i. s. n. op zwavelstikstof zoo is ook eene reactie met cyanzuur en thiocyanzuur mogelijk.

$$(a)\ NH_2\ SH + CO.\ NH = (NH_2\ CO.)\ NH.\ SH$$

$$(b)\ NH_2\ SH + CS.\ NH = (NH_2\ CS.)\ NH\ SH.$$

$$(c)\ 2\ CO.\ HN + NH_2\ SH = (NH_2\ CO.\ NH.\ CO.)\ NH.\ SH.$$

Met ethers van cyanzuur en thiocyanzuur zullen dan nog verdere combinaties kunnen ontstaan, door directe additie.

Deze derivaten zijn echter nog onbekend.

Voor het 2° amid $NH_2\ S.\ NH_2$ zijn nog meer substitutieprodukten mogelijk. 1. $RNH.\ S.\ NH_2$

2. $RRN.\ S.\ NH_2$ isomeer met 3. $RNH\ S.\ HNR$

4. $RR.\ N.\ S.\ HHR$ en 5. $NR_2\ S.\ NR_2$

6. $R''\ N.\ SNH_2$ 7. $R''\ N.\ S.\ NR''$ enz:

Produkten als deze, ontstaan gewoonlijk bij de reactie van Chloriden $\overline{R}\ Cl$ en $\overline{R''}\ Cl_2$ op aminen $R.\ NH_2$. (R'' en R = zuurradikalen).

---

1) Dresler en Stein. loc.: cit:

De algemeene uitdrukking voor die reactie is:

$$(a)\ R.\ NH_2 + \overline{R}\ Cl = R.\ NH\ \overline{R} + H\ Cl$$

$$(a^b)\ R.\ NH_2 + 2\ \overline{R}\ Cl = RN.\ \overline{R}_2 + 2\ HCl.$$

$$(b)\ 2\ R.\ NH_2 + \overline{R''}\ Cl_2 = \left.\begin{matrix} R.\ NH \\ R.\ NH \end{matrix}\right\}\ \overline{R''} + 2\ H\ Cl \text{ en}$$

$$(b\beta)\ R.\ NH_2 + \overline{R''}\ Cl_2 = R.\ N\overline{R''} + 2\ H\ Cl.$$

Om tot gesubstitueerde amiden van den zwavel te komen, kunnen wij dus een van deze methoden toepassen op een amin, R. NH_2 en Chloorzwavel $S\ Cl_2$.

$S\ Cl_2$ is echter in zuiveren staat weinig bekend en is bijna altijd gemengd met $S_2\ Cl_2$.

Gaan wij echter de reactie v. Fordos en Gélis [1]) na zoo hebben wij ten deele:

$$a.\ 3\ S\ Cl_2 + 8\ NH_3 = 2\ NS + S + 6\ NH_4\ Cl, \text{ en}$$

$$b.\ 3\ S_2\ Cl_2 + 8\ NH_3 = 2\ NS + 4\ S + 6\ NH_4\ Cl.$$

Dus alle zwavel verhoudt zich hier niet gelijk. Daarbij komt dat het Chloorzwavel der genoemde onderzoekers misschien $S_2\ Cl_2$ en $S\ Cl_4$ bevatte, zoodat hunne reactie in dezen zin kan zijn verloopen:

$$(a)\ S_2\ Cl_2 + 3\ NH_3 = 2\ NH_4\ Cl + S + S\ (HN)$$

$$(b)\ 2\ S\ Cl_4 + 8\ NH_3 = 6\ NH_4\ Cl + S_2\ Cl_2$$

dat dan weer met overmaat van NH_3 in S (HN) kon overgaan.

---

1) loc. cit.

$S_2 Cl_2$ verhoudt zich bij deze reactie dus als $S Cl_2 + S$. d. i. het laatste zwavelatoom treedt niet zoo gemakkelijk in reactie als het eerste.

Om dus tot amiden $S \left\{ \begin{matrix} NHR \\ NHR \end{matrix} \right.$ te komen, en verder tot SNR'' kunnen wij gebruik maken van de reactie:

$$(a)\ R.\ NH_2 + S_2 Cl_2 = \left. \begin{matrix} RNH \\ RNH \end{matrix} \right\} S + 2\,HCl + S.$$

en

$$(b)\ R.\ NH_2 + S_2 Cl_2 = RNS + 2\,HCl + S$$

Is er bijgemengd $S Cl_4$ in het zwavel-chloruur voorhanden, zoo zal er reductie plaats hebben volgens *b* (pag. 17) tot $S_2 Cl_2$, dat zich weer normaal zal verhouden.

Door deze bijmenging van $S Cl_4$ verloopt de reactie niet zoo eenvoudig, en heeft een tamelijk verlies aan $R.\ NH_2$ en dus aan de productie van:

$$\left. \begin{matrix} R\,NH \\ R\,NH \end{matrix} \right\} S$$

plaats.

Daaraan schrijf ik toe dat ik bij de reactie van $S_2 Cl_2$ op anilin wel een produkt:

$$\left. \begin{matrix} C_6 H_5 NH \\ C_6 H_5 NH \end{matrix} \right\} S$$

verkreeg dat analytisch aan deze zamenstelling beantwoordde, maar wanneer ik ook van 50 tot 60 gram

anilin uitging, zulk een zeer kleine hoeveelheid van het gewenschte produkt verkreeg. Eene andere oorzaak dezer kleine produktie kan nog gelegen zijn in de reactie:

$$S_2Cl_2 + R.NH_2 = R.NS + 2HCl$$

daar het in dit speciale geval uiterst moeijelijk is, de inwerking zoo te regelen, dat slechts het hoofdprodukt zonder nevenprodukten wordt gevormd. In het praktisch gedeelte kom ik op deze bereiding terug, het zij voorhandsch genoeg dat het mij gelukte een produkt:

$$\left.\begin{matrix} R.NH \\ R.NH \end{matrix}\right\} S$$

te bereiden en hieruit verdere derivaten:

$$\left.\begin{matrix} RR'N \\ RR'N \end{matrix}\right\} S$$

af te leiden.

Natuurlijk hangt het eenigermate van de natuur van R af, welke chemisch karakter de verbinding:

$$\left.\begin{matrix} RNH \\ RNH \end{matrix}\right\} S$$

zal hebben.

Het diphenylderivaat heeft zooals ik heb geconstateerd een basisch karakter. Het lost op in verdund HCl en vormt zouten:

$$\left.\begin{matrix} RNH \\ RNH \end{matrix}\right\} S.2HCl$$

die met $PtCl_4$ een goed gedefinieerd dubbelzout geven.

Verder is het als basisch amid nog daardoor gekarakteriseerd, dat het gemakkelijk nog met zuurchloriden $\overline{R}$ Cl reageert wat met acetyl- en benzoyl-chloruur werd geconstateerd.

Het vormt daarmee substitutie produkten:

$$\left.\begin{matrix} RR'N \\ RR'N \end{matrix}\right\} S$$

die door hunne vormingswijze, die geheel analoog is aan de gewone aniliden, volstrekt geen twijfel laten over hunne chemische structuur.

§ 2. *Substitutie produkten der zwavelzuuramiden.*

Als eerste substitutieprodukten wensch ik te behandelen de amiden der zuren $R.SO_3H$ en $R.SO_2H$ dus:

$$R.SO_2NH_2 \qquad \text{en } R.SO.NH_2$$

Nemen wij als structuur van zwavelzuur- en zwaveligzuurhydraat aan:

$$HO.SO\,O\,OH \qquad \text{en } HO.SO\,OH$$

dan verkrijgen wij wanneer I HO door R (R een univalent alcoholradikaal enz.) word gesubstitueerd:

$$R.SO.O.OH \qquad \text{en } R.SO.OH$$

die isomeer zijn met de derivaten:

$$HO.S.O\,OR \qquad \text{en } HO.SO.R.$$

zoodat wij dus verkrijgen als amiden dier zuren:

$$R.\,SO_2\,NH_2 \qquad R.\,SO.\,NH_2$$

isomeer met:

$$NH_2.\,SO.\,OR \qquad \text{en } NH_2SOR.$$

de onbekende ethers van het amidzwaveligzuur, en van het amidhydrozwaveligzuur.

In het eerste geval hebben wij dus amiden der sulfon- en sulfinzuren, in het tweede daarentegen amidethers d. i. verbindingen die tegelijk een amid- en een etherkarakter bezitten, en waar de R groep aan zuurstof is gebonden.

In de sulfon- en sulfinzuren staat de R groep daarentegen direct met zwavel in verband.

De ethers van het amidzwavelzuur $NH_2.\,SO_3\,H$ en van het amidzwaveligzuur $NH_2\,SO_2\,H$ behooren niet in deze categorie. Ik heb reeds vroeger bij het bespreken van het amid $NH_2\,SO_3\,H$ er op gewezen dat eenige ethers van dit zuur zijn bereid.

Hiervoor zijn isomeren mogelijk $RO.\,S.\,O.\,O.\,NH_2$, wanneer wij de ethers van het amidzwavelzuur beschouwen als $NH_2.\,S\,O\,O\,O\,R$.

a. Amiden $R.\,SO_2\,NH_2$.

Hieronder brengen wij het amid van het benzolsulfozuur $C_6\,H_5\,SO_2\,NH_2$ verkregen door STENHOUSE [1]) door verhitting van:

1) Lond. R. Soc. Proc. XIV. 351.

$C_6 H_5 SO_3 NH_4$ op 200°.

Ook is het verkregen uit het chlorid met NH_3 [1]).

Een verder voorbeeld dezer amiden is het door LIMPRICHT en USLAR [2]) bereide amid van het sulfobenzaminzuur, uit het chlorid met ammoniak:

$$C_6 H_4 \begin{cases} CO\,NH_2 \\ SO_2\,Cl \end{cases} + NH_3 = C_6 H_4 \begin{cases} CO.NH_2 \\ SO_2\,NH_2. \end{cases} + NH_4\,Cl.$$

Het anilid hiervan werd door dezelfde onderzoekers verkregen door inwerking van anilin op het genoemde chlorid:

$$C_6 H_4 \begin{cases} CO\,NH_2 \\ SO_2\,Cl \end{cases} + C_6 H_5 NH_2 = C_6 H_4 \begin{cases} CO\,NH_2 \\ SO_2\,NHC_6 H_5. \end{cases} + H\,Cl.$$

FITTIG bereidde het amid:

$$C_6 H_4 \begin{cases} CH_2 \\ SO_2\,NH_2 \end{cases} \quad 2)$$

KIMBERLEY [3]) bereidde het amid van het naphtalinsulfonzuur $C_{10} H_7 SO_2 NH_2$, uit het chlorid van dit zuur met ammoniak.

Deze amiden reageren zeer eigenaardig met $P Cl_5$:

$$C_6 H_5.\,SO_2\,NH_2 + PCl_5 = C_6 H_5 SO_2 NH\,PCl_2 + Cl_2 + HCl$$

(WICHELHAUS) [4]) welke reactie misschien algemeen is.

---

1) WATT's Dictionary V. 564.
2) Ann. Chem. Pharm. CVI. 277.
3) Ibid. CXIV. 129.
4) Deutsch: Ber. II. 502.

Zij reageren met kali, analoog aan andere amiden zóó, dat NH_3 uittreedt, terwijl het sulfonzuur weer wordt gevormd:

$$R.SO_2\,NH_2 + KHO = NH_3 + R.\,SO_3K.$$

KIMBERLEY bereidde verder een benzoylderivaat van het naphtylthionamid, door hierop benzoylchloruur te laten inwerken. 1)

$$C_{10}\,H_7\,SO_2\,NH_2 + C_6H_5.\,CO.Cl = C_{10}H_7.\,SO_2NH.\,CO.\,C_6\,H_5 + HCl.$$

Amiden der sulfinzuren $R.SONH_2$ kunnen worden verkregen door de volgende reacties:

(a) $R.\,SO_2\,Na + PCl_5 = R.\,SOCl + NaCl + POCl_3$

(b) $R\,SO\,Cl + N\,H_3 = R.\,SO.\,N\,H_2 + H\,Cl.$

§ 3. *Gesubstitueerde derivaten van*

$NH_2\,SO_2\,H$ en $NH_2\,SO_3\,H$

zijn in tamelijk groot aantal bekend. Zoo verkreeg H. SCHIFF door inwerking van droog zwaveligzuur op anilin de verbinding:

$$C_6\,H_5.\,NH.\,SO_2\,H,$$

die aan de lucht zwaveligzuur verliest, en overgaat in het anilinzout:

---

1) loc. cit.

$$2\,C_6H_5.\,NH.\,SO_2H - SO_2 = C_6H_5.\,NH.\,SO_2NH_3C_6H_5.$$ [1])

Mijne voorloopige waarnemingen over deze verbinding, die ik bereidde door droog SO_2 in een absoluut alcoholische oplossing van anilin te leiden, stemmen geheel met die van SCHIFF over een. Tevens vond ik dat de alcoholische oplossing van:

$$C_6H_5\,NH.\,SO_2H$$

niet kan worden ingedampt; de verbinding werd reeds bij 70° onder SO_2 ontwikkeling ontleed en geeft dan krystallen van:

$$C_6H_5\,NH\,SO_2\,NH_3\,C_6H_5$$

Deze verbindingen zijn natuurlijk isomeer met derivaten:

$$(R'-H)''\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_2H,\end{matrix}\right.$$

in dit geval met $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_2H.\end{matrix}\right.$

Derivaten $R_2\,N.\,SO_2H$ en $RN.\,(SO_2H)_2$ zijn nog niet bereid.

Gesubstitueerde amidzwavelzuren. Deze zijn isomeer met de amidosulfonzuren.

$$R.\,NH.\,SO_3H \text{ en } R''\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3H'\end{matrix}\right.$$

Beide soorten van derivaten zijn vooral voor de aromatische reeks bekend geworden.

---

1) Ann. Chem. Pharm. CXL. 92.

Er zijn 5 isomeren mogelijk naar de tegenwoordige opvatting van de formule:

$$C_6 H_7 N SO_3$$

en wel 3 voor:

$$C_6 H_4 \begin{cases} NH_2 \\ SO_3 H \end{cases}, \text{ en 2 voor } C_6 H_5 . NH . SO_3 H,$$

n.l. R. NH. S. OOOH en R. NH. O. O. S. OH.

Gerhardt bereidde een amidobenzolsulfozuur uit zwavelzuur en anilin of oxanilid [1]), evenzoo Schmitt uit anilin en zwavelzuur [2]).

Isomeer hiermede is het door Laurent bereidde amidobenzolsulfozuur, dat hij verkreeg, door op nitrobenzol zwavelzuur te laten inwerken en dit nitrobenzolsulfozuur met zwavelammonium te reduceren. [3]). De isomerie der produkten van Gerhardt en Laurent werd bewezen door Schmitt [4]) en door Kolbe [5]).

Deze isomerie is zeer gemakkelijk te verklaren. Bij de reactie van zwavelzuur op anilin zal er natuurlijk bij de $SO_2 OH$ groep eene aantrekking bestaan op de NH_2

---

1) Journ. Pharm. (5) X, 5.

2) Ann. Chem. Pharm. CXX, 129.

3) Compt. rend. XXXI, 538.

4) loc. cit.

5) Ann. Chem. Pharm. CXIII, 318.

groep, terwijl er afstooting bestaat tusschen NO_2 en SO_3H.

In deze twee gevallen zal de sulfogroep een verschillende plaats in den benzolketen innemen, zoodat b. v. het door GERHARDT en SCHMITT bereidde zuur zal hebben eene orthogroepering (1. 2), het door LAURENT bereidde zuur zal waarschijnlijk meta (1. 3) of para (1. 4) zijn.

Ook voor de naphtalinreeks zijn er zuren bereid:

$$C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right. \text{ en } C_{10}H_7.NH.SO_3H.$$

PIRIA verkreeg bij de reactie van zwaveligzuur ammoniak op nitronaphtalin, twee zuren het naphtion- en thionaphtamzuur. [1])

Het naphtionzuur is een amidonaphtalinsulfozuur, zooals door LAURENT [2]) werd bewezen. Deze onderzoeker liet zwavelzuur op nitronaphtalin inwerken en verkreeg een nitronaphtalinsulfozuur, dat hij met zwavelammonium reduceerde. Dit zuur, dat blijkbaar twee zijketens aan den naphtalinkern bezit, is dus:

$$C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right.$$

Dit bleek identisch te zijn met het naphtionzuur van PIRIA.

De zuren:

$$RNH.SO_3H.$$

---

1) Ann. de Chim. et de Phys: (3) XXXI. 217.

2) Compt. rend. XXXI. 537.

zouden zich kunnen vormen volgens de vergelijking:

$$Cl.\,SO_3\,R + R\,NH_2 = H\,Cl + R.\,NH.\,SO_3\,R.$$

Deze reactie is door PURGOLD beproefd, maar hij verkreeg slecht te behandelen massa's, die voor verder onderzoek totaal ongeschikt waren. 1)

De normale reacties, waarbij amiden worden verkregen schijnen bij de zuren $R.\,NH.\,SO_3\,H$ niet van toepassing te zijn.

Tot nog toe werden zij allen verkregen langs zeer specialen weg, n. l. door inwerking van zwaveligzuurammoniak op nitroverbindingen.

Deze reactie werd het eerst toegepast door PIRIA, en later door CARIUS en HILKENKAMP.

PIRIA verkreeg naast het naphtionzuur, dat ook bij deze reactie ontstond, en waar het zwaveligzuur ammoniak substituerend had ingewerkt op den naphtalinkern, het thionaphtamzuur $C_{10}\,H_7.\,NH.\,SO_3\,H$.

Voor dit zuur zijn natuurlijk 2 isomeren mogelijk door de relatieve plaatsing der $(NH.\,SO_3\,H)'$ groep aan den naphtalinkern. Het thionaphtamzuur is echter alleen nog geïsoleerd.

De $(NH.\,SO_3\,H)'$ groep heeft de (α) plaatsing aan den naphtalinkern, daar door GRIESS 2) bewezen is, dat het

---

1) Deutsche Ber. VI. 502.

2) Proceed. of The Royal Society. XII. 655.

naphtylamin door reductie uit nitronaphtalin verkregen, met HNO_2, (α) naphtol geeft; daarom kunnen wij hieruit afleiden, dat de ($NH\,SO_3\,H$) groep dezelfde plaats heeft ingenomen, die de NO_2 groep had in het nitronaphtalin.

De $(NHSO_3\,H)'$ groep zou eveneens in de β plaatsing kunnen worden gebracht door PIRIA's reactie op het nog onbekende β nitronaphtalin toe te passen.

Door de reactie van PIRIA op nitrobenzol toe te passen, verkreeg HILKENKAMP een analogon van het thionaphtamzuur n. l. het sulfanilzuur: 1)

$$C_6\,H_5.\,NH.\,SO_3\,H.$$

Dit zijn alle monosubstitutieprodukten van het amidzwavelzuur $NH_2.\,SO_3\,H$, waarvan de algemeene formule is:

$$R.\,NH.\,SO_3\,H.$$

Verder bereidde HILKENKAMP nog:

$$C_6\,H_4 \left\{ \begin{array}{l} NH\,SO_3\,H \\ NH\,SO_3\,H \end{array} \right.$$

dat hij als bijprodukt verkreeg, omdat zijn nitrobenzol dinitrobenzol bevatte.

Van het door FREMY, CLAUS en KOCH geïsoleerde zuur $NH\,(SO_3\,H)_2$, dat alleen als kaliumzout bekend is, is door CARIUS een phenylderivaat bereid, door de reactie van PIRIA toe te passen op nitrobenzol 2).

---

1) Ann. Chem. Pharm. LXXVIII. 31.
2) Zeitschr. f. Chemie. 1861. 638.

De zamenstelling van het zuur van CARIUS is:

$$C_6 H_5 N (SO_3 H)_2.$$

Evenzoo verkreeg hij analoge derivaten voor nitrotoluol, en nitrocumol.

Ik heb bij mijne experimenten over de inwerking van zwaveligzuur-ammoniak op nitrobenzol het zuur van CARIUS niet kunnen verkrijgen. Ik had het voornemen om eenige derivaten dezer zuren te bereiden, het amid, enkele ethers enz. maar ik verkreeg alleen het zuur $C_6 H_5 . NH . SO_3 H$. Mijn resultaat is hier negatief, maar de bestaanbaarheid van het zuur van CARIUS, het disulfanilzuur, is zoo boven alle theoretische bezwaren verheven, dat ik het niet verkrijgen dezer verbinding grootendeels toeschrijf aan de moeijelijkheid, waarmede zij te verkrijgen is. In het praktisch gedeelte kom ik op deze reactie terug.

Verdere amiden der zwavelzuren, die aan een der algemeen voorop gestelde formules voldoen, behalve de genoemde typische verbindingen en eenige analoge derivaten, zijn niet bekend.

Mijne eigen experimenten betreffen eenige dier verbindingen en wel de amiden:

$$S \begin{cases} NHR \\ NHR \end{cases} \qquad S \begin{cases} NRR' \\ NRR \end{cases} \qquad \text{en} \quad R . NH . SO_3 H.$$

Tevens heb ik nog getracht een imid:

$$R . NS \qquad \text{of } R_2 N_2 S_2 \text{ af te zonderen,}$$

waarin ik zoo nog niet geheel, dan toch gedeeltelijk meen te zijn geslaagd.

Achtereenvolgens wensch ik deze experimenten te behandelen en wel in het eerste Hoofdstuk: de inwerking van zwaveligzuur ammoniak op nitrobenzol, en in het tweede: de reactie van $S_2 Cl_2$ op anilin, waarmee ik vooral in den laatsten tijd mij onafgebroken heb bezig gehouden.

PRAKTISCH GEDEELTE.

HOOFDSTUK I.

INWERKING VAN SULFIS AMMONICUS OP NITROBENZOL.

Zooals ik reeds vroeger deed opmerken, werd de reactie van zwaveligzuur ammoniak op nitroverbindingen het eerst toegepast door PIRIA. PIRIA wendde het nitronaphtalin aan in alcoholische solutie, terwijl het zwaveligzuur-ammoniak in waterige oplossing daarmede werd gemengd. Hij vond, dat, zoo hij eenige produktie aan naphtion- en thionaphtamzuur wilde hebben, de reactie dezer massa, die anders licht zuur werd, alkalisch moest blijven; werd de massa zuur, zoo ontstonden bruingekleurde, onkrystalliseerbare produkten, waarmede verder niets was aan te vangen. Het zwaveligzuur-ammoniak werd bij deze reactie geoxideerd tot zwavelzuur ammoniak, dat het eerst krystalliseerde; uit de moederloog krystalliseerden vervolgens naphtion en thionaphtamzuur ammoniak, die gemakkelijk waren te scheiden. Ik heb getracht de reactie van PIRIA te modificeren, en in plaats

van sulfis ammon: oplossing, het vaste zout te bezigen, en dit met een alcoholische solutie van nitronaphtalin in het waterbad te verwarmen. Ik vond echter, dat op deze wijze wel reactie intrad, maar na zeer langen tijd, en zij verliep niet zoo glad, als volgens PIRIA's methode in het speciale geval voor de reductie van nitronaphtalin.

Interessant in hooge mate is het verder, dat bij PIRIA's proeven het naphtionzuur ontstaat, waaruit blijkt, dat het zwaveligzuur zout substituerend kan inwerken op een koolstofkern. Het is echter ook mogelijk, dat het zwaveligzuur-ammoniak alleen inwerkte op een gedeelte van het nitronaphtalin, terwijl het bij oxidatie gevormde zwavelzuur ammoniak substituerend inwerkte op een ander molecuul nitronaphtalin, dat tegelijk door nog voorhanden zwaveligzuur zout tot het amidoderivaat werd gereduceerd.

CARIUS verkreeg bij inwerking van sulfis ammonicus op nitrobenzol, nitrotoluol enz. de ammoniak zouten van de disulfanilzuren:

$$R.\ N\ (SO_2\ O\ NH_4)_2.$$

De nitroverbinding werd in verdunden alcohol opgelost, en onder toevoeging van 3 mol. zwaveligzuur zout op 1 mol: nitroderivaat op het waterbad gedurende eenige uren verhit. Het disulfanilzuur-ammonium was niet zeer stabiel, hij voerde het daarom meestal in het barytzout over.

Ook CARIUS hield, evenals PIRIA dit had gedaan, de

reactie alkalisch, om het ontstaan van bruine teerachtige produkten te voorkomen.

De resultaten van HILKENKAMP wijken eenigzins van die van CARIUS af.

Hij behandelde eene oplossing van nitrobenzol en dinitrobenzol in absoluten alcohol met vast zwaveligzuur ammoniak, terwijl hij de ammoniakale destillaten steeds weer bij de oorspronkelijke reactiemassa voegde. Om te voorkomen dat de reactie dezer massa zuur werd, voegde hij tevens vast koolzuur ammoniak toe. Het einde der reactie herkende hij evenals CARIUS dit had gedaan, daaraan, dat een proef uit de retort genomen met water geen neerslag meer gaf van nitrobenzol.

HILKENKAMP vond dat de reactie na 5 of 6 uren was geeindigd.

Als eindprodukt verkreeg hij na 24 uren reeds krystallen in de reactiemassa, en wel naalden en plaatjes.

De eene bestonden uit:

$$C_6 H_5 . NH . SO_3 NH_4$$

de andere vermoedt hij dat waren:

$$C_6 H_4 . \begin{cases} NH . SO_3 NH_4 \\ NH . SO_3 NH_4 . \end{cases}$$

Daar ik het voornemen had opgevat om de verhoudingen van het sulfanilzuur van HILKENKAMP en van het disulfanilzuur van CARIUS te bestuderen, en

zoo eenige nieuwe derivaten van die zuren te bereiden, herhaalde ik de reactie van sulfis ammonicus op nitrobenzol.

Het eerst heb ik gewerkt naar de methode van HILKENKAMP.

Mijn nitrobenzol was door destillatie verkregen uit het nitrobenzol van den handel. De massa werd tot op de helft afgedistilleerd om explosies van bijgemengd dinitrobenzol te voorkomen.

Mijn zwaveligzuur ammoniak had ik bereid naar MUSPRATT's methode door vochtig zwaveligzuur en NH_3 in absoluten alcohol te leiden.

Dit is de eenige goede methode, om dit zout in zuiveren staat te bekomen.

Leidt men te veel SO_2 door, zoo lost het zure zwaveligzure zout in alcohol op, men kan het echter weer neerslaan door meer NH_3 door te voeren. Het zoo verkregen zout werd onder absoluten alcohol voor toetreding van lucht en dus voor oxidatie beschut, en bevatte geen spoor sulfaat.

Nitrobenzol (60 gr.) werden vervolgens met zwaveligzuur ammoniak (170 gr.) dus in verhouding van 1 mol. op 3 mol. onder toevoeging van 1 liter absoluten alcohol met opstijgenden koeler in het waterbad verhit. Om de reactie alkalisch te houden voegde ik carb. amm. toe. Daar dit echter bij deze temperatuur sterk dissocieerde, en zich krystallyn in den koelbuis afzette

en dezen verstopte, plaatste ik op den kolf een Vortossballon van circa 1 liter capaciteit, waaraan twee koelers werden bevestigd, die beurtelings werden afgesloten, en gereinigd van het daarin afgezette carb. amm.

Nadat ik op deze wijze 2 dagen had verhit, was er nog eene aanmerkelijke hoeveelheid nitrobenzol in de reactiemassa aanwezig.

Na 4 dagen te hebben verhit was alle nitrobenzol verdwenen. De massa werd van het afgescheiden sulfas ammonicus afgefiltreerd, en tot krystallisatie heengezet.

Een andere bereiding deed ik naar CARIUS methode. Hierbij had de reductie van het nitrobenzol eenigzins spoediger plaats.

Bij eene derde bereiding nam ik een kleine overmaat van nitrobenzol, en volgde weer in 't overige de methode van HILKENKAMP.

Uit al deze reactiemassas verkreeg ik krystallen, bij de reactie naar HILKENKAMPS methode nam ik slechts eene soort van krystallen waar en wel naalden.

Ook bij het volgen van CARIUS methode verkreeg ik krystallen, en eveneens uit de massa waar ik overmaat van nitrobenzol had genomen. Ik merk alleen over deze bereidingen op, dat eene kleine overmaat van nitro-benzol voor de reactie voordeelig is, wat aangaat de productie aan sulfanilzuur zout.

Alle krystallen waren eenigzins gekleurd, en die van de derde bereiding bevatten nog aanhangend en onontleed

nitrobenzol. Van deze kleuring en van het nitrobenzol werden zij alle bevrijd door ze op een poreus aarden bord te droogen, en met alcohol herhaalde malen een weinig te bevochtigen. Daarna werden alle bereidingen elk voor zich nog eens omgekrystalliseerd.

Het is natuurlijk dat ik na zulk eene serie van operaties, die zooveel verlies aan materiaal ten gevolge konden hebben, op geene groote productie kon hopen. De quantiteit der zuivere krystallen was dus tamelijk gering. Daar het Laboratorium te Bonn toen gesloten werd en ik vooreerst niet meer aan dit onderzoek kon voortwerken, mengde ik de krystallen dezer drie verschillende bereidingen, omdat de vorm en de aard der krystallen van alle bereidingen geheel dezelfde scheen, zoo ook die ik naar CARIUS methode had verkregen.

Later heb ik van dit praeparaat, dat dan een mengsel moest zijn van het zout van CARIUS en HILKENKAMP, in Utrecht elementairanalyses gemaakt, die nauwkeurig met de formule:

$C_6 H_5 NH. SO_3 NH_4$ overeenstemmen.

1. 0.3076 gr: gaven 0.4267 CO_2 en 0.1559 H_2O.
2. 0.2946 gr: gaven 0.4061 CO_2 en 0.1417 H_2O.
3. 0.1069 gr: gaven 0.1310 $Ba SO_4 = 0.0179$ S.
4. 0.1422 gr: gaven 22.5 CC. N (B = 760 mm.

f = 14.89

t = 17°.

Gevonden.

	1	2	3	4
C.	37.61	37.59		
H	5.21	5.38		
S.			16.74	
N.				14.5

De formule $C_6 H_5 NH. SO_3 NH_4$ (HILKENKAMP) verlangt:

$C = 37.89$ proc.
$H = 5.26$ „
$S = 16.84$ „
$N = 14.73.$ „

De formule $C_6 H_5. N (SO_3 NH_4)_2$ (CARIUS) verlangt.

$C = 27.3$ proc.
$H = 4.99$ „
$S = 22.3$ „
$N = 14.6.$ „

Mijn preparaat had dus de zamenstelling:

$$C_6 H_5 NH. SO_3 NH_4$$

Ik heb verder aangetoond, dat het door sterke kali bij verhitting werd ontleed in dezen zin:

$$C_6 H_5. NH. SO_3 NH_4 + K HO = NH_3 + C_6 H_5 NH_2 + KH SO_3,$$

analoog aan PIRIA's reactie van bijtende kalk op thionaphtamzuur ammoniak:

$$C_6 H_7 . NH . SO_3 NH_4 + Ca O = NH_3 + C_{10} H_7 NH_2 + Ca H SO_3$$

Het is mij niet gelukt het disulfanilzuur van CARIUS te bekomen, doch ik betwijfel geenszins de bestaanbaarheid dezer interessante verbinding. Want als de zouten van FREMY, CLAUS en KOCH:

$$NH_2 SO_3 H. \qquad NH. (SO_3 H)_2 \text{ en } NH (SO_3 H)_3$$

(volgens MENDELEFF's opvatting) bestaan, dan moet ook het phenylderivaat van de verbinding:

$$NH. (SO_3 H)_2 \text{ dus } C_6 H_5 N (SO_3 H)_2,$$

bestaanbaar zijn.

Verdere studien in deze richting heb ik voorloopig niet gemaakt.

HOOFDSTUK II.

INWERKING IN CHLOORZWAVEL OP ANILIN.

Zooals ik reeds vroeger deed opmerken, ligt het als waarschijnlijkheid voor de hand, dat Chloorzwavel op aminen zal inwerken.

De meest geschikte Chloorzwavelverbinding zal zijn $S_2 Cl_2$, daar dit zich dikwijls verhoudt als S Cl S d. i. als $SCl_2 + S$.

Ik deed vroeger opmerken bij het bespreken der reactie van SCl_4 op aminen, dat dit waarschijnlijk eerst word gereduceerd tot $S_2 Cl_2$. Zoo kunnen wij onder meer nevenreacties verkrijgen:

$$\text{(a)}\ 4\,R.\,NH_2 + S_2\,Cl_2 = \left.\begin{matrix} R\,N\,H \\ R\,N\,H \end{matrix}\right\} S + 2\,R\,N\,H_2\,HCl + S$$

$$\text{(b)}\ 3\,R\,NH_2 + S_2\,Cl_2 = R\,N\,S + 2\,R\,N\,H_2\,HCl + S$$

De verbinding RNH S NHR is wanneer $R = C_6\,H_5$ is een anilid van de zwavel, en volkomen te vergelijken met b. v. succinanilid.

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}CO.\\CO.\end{matrix}\right.\left\{\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH\,C_6H_5\end{matrix}\right. \qquad S''\left\{\begin{matrix}NH.\,C_6H_5\\NH.\,C_6H_5\end{matrix}\right.$$

Succinanilid. Thioanilid.

De verbinding RNS leidt zich af van het zwavelimid NH. S, door substitutie van de disponibele H door R.

Het phenylderivaat, dat zich zou kunnen vormen bij de reactie van anilin op chloorzwavel volgens reactie (b) heeft dan als zamenstelling $C_6H_5N.S$.

Ongetwijfeld met het doel om deze verbindingen te bekomen hebben CLAUS en KRAL de reactie van S_2Cl_2 op anilin nagegaan. 1)

Hunne resultaten zijn in 't kort zamengevat deze:

Anilin en chloorzwavel werkten zeer hevig op elkander in. Het reactieprodukt was violet van kleur, en kon niet nader worden gedefinieerd. De auteurs toonden echter aan, dat het alleen bestond uit een innig mengsel van koolstof en zwavel.

Het anilinmolecule viel dus bij deze reactie geheel uiteen; zij herhaalden daarom deze reactie in een verdunningsmiddel. Als het meest geschikte verdunningsmiddel vonden zij CS_2.

Zij verkregen nu echter niet de gewenschte produkten, maar reeds bekende, daar het zwavelkoolstof nu mede in reactie trad, en wel in dezen zin:

$$4\,C_6H_5.NH_2 + S_2Cl_2 + CS_2 = C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_5 + 2\,C_6H_5.NH_2Cl + 3\,S.$$

---

1) Deutsch. Ber. 1871. 99.

Het hoofdprodukt was dus diphenylzwavelureum, dat ook direct uit CS_2 en anilin ontstaat bij verhitting.

Het diphenylzwavelureum reageerde verder met S_2Cl_2, en gaf als produkten triphenylguanidin en phenylmosterdolie.

$$2\,C_6H_5NH\,CS.NH\,C_6H_5 + S_2Cl_2 = C\begin{cases} NH\,C_6H_5 \\ N\,C_6H_5 \\ NH\,C_6H_5 \end{cases} + C_6H_5NCS$$
$$+ 3\,S + 2\,HCl.$$

Het was dus wenschelijk een oplossingsmiddel te zoeken voor deze reactie, dat zich zooveel mogelijk neutraal verhield, én tegenover anilin, én tegenover chloorzwavel. Dit is het geval met absoluut watervrijen ether.

Ook ik heb eerst getracht de reactie van S_2Cl_2 op anilin zonder verdunningsmiddel plaats te doen hebben.

Ik steunde mij op de bereiding van acetanilid uit acetylchloruur en anilin, die ook zonder verdunningsmiddel bij elkaâr kunnen worden gevoegd, en een goed product opleveren, hoewel de reactie zoo hevig is dat iedere druppel acetylchloruur, die in het anilin valt, een sissend geluid geeft, het best te vergelijken met het indompelen van gloeijend ijzer in water.

Worden nu anilin en chloorzwavel bij elkander gevoegd, zoo ontstaat niet alleen de violette verkleuring, die CLAUS en KRAL hebben waargenomen, maar tevens worden bruine dampen gevormd.

De violette massa, die bij deze reactie resulteerde, loste op in water en alcohol, (of was hierin zeer fijn gesuspen-

deerd). Tot nog toe gelukte het mij niet hieruit eenige chemische verbinding met goed geprononceerde eigenschappen te isoleren.

Bij latere bereidingen heb ik daarom altijd een verdunningsmiddel voor deze reactie genomen en wel watervrijen ether, d. i. ether die eerst zorgvuldig over chloorcalcium en ongebluschte kalk, en nadat zij hiervan was afgedistilleerd, over natrium was gedroogd.

Het door mij voor deze reacties gebruikte anilin was door zorgvuldig gefractioneerde destillatie uit het anilin van den handel verkregen, en had het kookpunt 180° tot 184°, de later verkregen quantiteiten anilin, lieten beter dan de vroegere door destillatie een naauwkeurig bij 182° kokende hoeveelheid uit zich afzonderen.

Het chloorzwavel was meestal rijker aan chloor als voor de formule $S_2 Cl_2$ werd vereischt.

1. 50 gram anilin (kookp. 182°) werden in circa $^1/_2$ liter watervrijen ether opgelost in een ruimen kolf.

De kolf was met een dubbel doorboorde stop gesloten, in de eene opening stak een scheidtrechter de andere opening stond in verband met een opstijgenden koeler.

In de scheidtrechter bevonden zich 18 gr. zwavelchloruur, die langzaam bij de anilinoplossing werden gedruppeld. De reactie was hoewel de kolf sterk werd afgekoeld en de solutie tamelijk verdund was, nog altijd zeer hevig, er scheidden zich hierbij zoutzuur anilin en zwavel af (met in ether onoplosbare reactie produkten).

De etherische oplossing werd van het zoutzuur anilin en zwavel enz. afgefiltreerd, en aan de lucht gelaten om te verdampen.

Den volgenden dag hadden zich hierin eenige krystallen afgezet, die bij nader onderzoek bleken te bestaan uit zoutzuur anilin. De massa was verder niet tot krystalliseren te brengen, en werd groen en harsig aan de lucht. Met verdund zoutzuur overgoten, loste een gedeelte op, een ander bruin, harsig gedeelte bleef onopgelost en had na ruim 8 weken staan onder zoutzuur duidelijk krystallyne structuur aangenomen, terwijl de kleur van bruin, lichtgrijs was geworden. Pogingen om uit de oorspronkelijke massa een krystallyn nitroderivaat te verkrijgen mislukten, omdat met rood rookend salpeterzuur de reactie zoo hevig was, dat de massa ontbrandde en kool achterliet; met zwavel-salpeterzuur verkoolde de massa eveneens, en na koking met verdund HNO_3 gelukte het evenmin hieruit iets krystallyns af te zonderen.

2. Eene tweede 50 gr. anilin werd in dezelfde quantiteit watervrije ether opgelost, en met dezelfde quantiteit zwavelchlorure behandeld.

Het etherische filtraat werd na de reactie in het waterbad gedistilleerd om den ether te verwijderen, en later in een retort verhit boven de vrije vlam. Bij 180° a 183° bleef de thermometer constant en ging er eenig anilin over.

Daarna bleef de temperatuur een korten tijd op 220° à 230°, en er destilleerde een geele olie van onaangenamen reuk.

De thermometer steeg daarop plotseling tot 250° à 280°, waarbij de massa in den retort geheel verkoolde. Beneden die temperatuur gingen nog dampen over, die zich in den ontvanger verdichtten. De laatste distillaten van 220° tot 280° waren te zamen in een ontvanger, na korte oogenblikken zetten zich hierin krystallen af. Deze werden van de vloeistof waarin zij zich bevonden, afgefiltreerd en gedroogd.

Deze kristallen waren niet homogeen, maar wel waren duidelijk twee soorten te onderscheiden. De eene waren witte zijdeglanzige naalden, oplosbaar in water en alcohol en smeltbaar bij 103°. De andere waren lichtgeel gekleurde zuilen, onoplosbaar in water, oplosbaar in alcohol. Het gelukte mij echter niet van deze krystallen zooveel te bekomen, dat ik ze aan een nader onderzoek kon onderwerpen.

3. Het etherische filtraat van een geheel als de vorige behandelde reactie-massa werd eerst in het waterbad gedistilleerd om den ether te verwijderen, en daarna onderworpen aan de distillatie in eene luchtverdunde ruimte van circa 550 mm. spanning.

Bij 180° tot 195° distilleert bij deze drukking eene geele olie, van een onaangenamen, tegelijk aan anilin en mosterdolie herinnerden reuk, oplosbaar in alcohol, ether, zwavelkoolstof en verdund zoutzuur. Met rood rookend salpeterzuur behandeld, ontbrandt deze verbinding onder achterlating van kool, eveneens verharst en verkoolt zij

door inwerking van salpeter-zwavelzuur. Met verdund salpeterzuur gekookt, wordt zij aangetast onder vorming NO_2. Broomwater word er oogenblikkelijk door ontkleurd, terwijl de vloeistof troebel word als door afgescheiden zwavel. Met verdunde natronloog gekookt, gaf de vloeistof geene reactie met nitro-prussidnatrium.

Met platinchlorid ontstaat in de zoutzure oplossing een neerslag van geel-grijze, zijdeglanzige naalden. Het bazische karakter dezer verbinding word verder daardoor bewezen, dat zij met acetyl- en benzoylchloruur zeer gemakkelijk reageert, bij lange niet zoo hevig echter als anilin. Bij deze reactie ontstaan zeer goed gedefinieerde krystallyne verbindingen, die met de genoemde chloruren ook bij verwarming niet meer reageren. Het kookpunt der oorspronkelijke olieachtige verbinding ligt bij circa 230°; alle pogingen om haar vast te doen worden (kunstmatige koude door snelle verdamping van zwavelkoolstof enz.) mislukten. Bij gewone dampkringsdrukking is zij echter niet onontleed vluchtig.

Qualitatief onderscheidt dus deze nieuwe verbinding zich slechts van anilin door haar hooger kookpunt, en tevens daardoor dat zij niet zoo hevig reageert met zuurchloriden; verder nog door dat zij zich minder sterk aan de lucht kleurt dan het anilin en dan eene lichtgroene verkleuring aanneemt, terwijl het anilin bruin wordt.

1. 0,3462 gr. gaven 0,8476 CO_2
en 0,1838 H_2O.

2. 0,3613 gr. gaven 0,8870 CO_2
en 0,1853 H_2O.

3. 0,2365 gr. gaven 0,2397 $BaSO_4$

4. 0,3475 gr. » 0,3559 »

5. 0,3140 gr. » 44,2 CC N
t = 14, f = 11,908, B = 758

6. 0,3484 gaven 40 CC N
t = 11° f = 9,792 B = 759,2.

Gevonden.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	66.7	66.9				
H	5.89	5.69				
S			12.1	14.16		
N					13.2	13.6.

Berekend.

C	66.66
H	5.55
S	14.8
N	12.9

De zamenstelling dezer verbinding komt dus overeen met de formule $C_{12} H_{12} N_2 S$.

Zooals reeds vroeger werd opgemerkt heeft het Thioanilid een bazisch karakter, en vormt met zuren zouten.

Het zoutzure zout geeft een neerslag met Platinchlorid van naaldvormige, zijdeglanzige krystallen. De zamenstelling dezer krystallen wordt uitgedrukt door de formule

$$C_{12} H_{12} N_2 S, 2 H Cl, Pt Cl_4.$$

0,3572 gr. gaven 0,1115 Pt.

Gevonden.	Berekend.
31.2 proc. Pt.	31.47.

In het thioanilid zijn nog 2 disponibele waterstofatomen voorhanden, het verhoudt zich dus als quaternair diaminamid.

Met acetylchloruur reageert het gemakkelijk, terwijl de geheele massa vast wordt. Om het acetylderivaat te bereiden werden 1 mol: thioanilid in watervrijen ether opgelost, daarbij werd acetylchloruur gevoegd in de verhouding van 2 mol. Het produkt, dat weinig oplosbaar is in ether werd verkregen als een sneeuwwit krystallyn poeder, dat uit alcohol, waarin het tamelijk sterk oplosbaar is, werd omgekrystalliseerd. Deze krystallen smolten bij 125° à 126°.

0,4305 gr. gaven 0,3206 $BaSO_4$
0,4675 gr. » 38 CC N
(t = 10 f = 9,165, B = 752.)

Gevonden.

1.	2.
10,66 proc. S	9,62 proc. N
terwijl de formule	$C_{16} H_{16} N_2 O_2 S$
10,22 proc. S en	9,33 proc. N vereischt.

Hetzelfde produkt hoopte ik vervolgens te verkrijgen door inwerking van $S_2 Cl_2$ op acetanilid. De reactie werd dus omgekeerd, want om het diacetylthioanilid te bekomen, had ik eerst op anilin $S_2 Cl_2$, en vervolgens acetylchloruur laten inwerken; terwijl bij de tweede reactie, waarbij ik, het laatstgenoemde produkt hoopte te verkrijgen, op anilin eerst acetylchloruur, en daarna zwavelchloruur inwerk, ten. Door formules uitgedrukt, worden dan die reacties:

1. *a.* $2 C_6 H_5 NH_2 + S_2 Cl_2 = (C_6 H_5 NH)_2 S + S + 2 H Cl$

b. $(C_6 H_5 NH)_2 S + 2 C_2 H_3 O Cl = (C_6 H_5 NC_2 H_3 O)_2 S + 2 H Cl$

en

2. *a.* $C_6 H_5, NH_2 + C_2 H_3 O Cl = C_6 H_5 NH C_2 H_3 O + H Cl$

b. $2 C_6 H_5 NH C_2 H_3 O + S_2 Cl_2 = (C_6 H_5 NC_2 H_3 O)_2 S + S + 2 H Cl$

Thioanilid werd met zwavelchloruur overgoten, er ontstond reactie onder het ontwijken van zoutzuur; het gelukte mij echter niet uit de reactie massa iets krystallyns af te zonderen, daar zij gekleurd werd en bruine harsachtige produkten vormde.

De reactie werd daarom herhaald onder toevoeging van watervrijen ether, maar onder deze omstandigheden werkte zwavelchloruur niet volkomen op acetanilid in (of in het geheel niet). Na vrijwillige verdamping van den ether

aan de lucht, waarbij ook het zwavelchloruur werd ontleed, behandelde ik de massa met kokend water waarin alles oploste behalve afgescheiden zwavel.

De krystallen, die zich hieruit afzetten, smolten bij 112°, en waren dus onveranderd acetanilid.

Met benzoylchloruur reageert het thioanilid eveneens zeer gemakkelijk, terwijl de geheele massa vast word. Ook hier is de reactie bij lange na niet zoo hevig als op anilin.

Ook hier werd de reactie in watervrijen ether herhaald. Het produkt is weinig oplosbaar in ether en in kouden alcohol, gemakkelijker in kokenden alcohol.

Hieruit krystalliseert deze verbinding in prachtige plaatjes die bij 150° smelten. De samenstelling dezer krystallen komt overeen met de formule $C_{26} H_{20} N_2 O_2 S$.

1. 0,4225 gr. gaven 0,2709 $BaSO_4$

2. 0,3340 gr. » 49.5 CC N

(t = 12, f = 10,457, B = 752,5)

Gevonden.

1.	2.
8,5 proc. S	
	7 proc. N

terwijl deze formule 7.54 proc. S en 6,6 proc. N vereischt.

CONSTITUTIE VAN THIOANILID EN DERIVATEN.

Het thioanilid is isomeer met het door MERZ en

WEITH gevonden thioanilin dat deze onderzoekers verkregen door anilin met zwavel te verhitten 1).

$$2\,C_6\,H_5\,NH_2 + S_2 = \begin{matrix} C_6\,H_4 \\ C_6\,H_4 \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} NH_2 \\ S \\ NH_2 \end{matrix} + H_2\,S.$$

KRAFT 2) verkreeg deze verbinding uit phenylmercaptidether, door deze verbinding eerst te nitreren, en daarna te amideren:

$$(C_6\,H_5)_2\,S + 2\,HNO_3 = 2\,H_2O + (C_6\,H_4\,(NO_2))_2\,S$$

$$(C_6\,H_4\,NO_2)_2\,S - O_4 + H_4 = (C_6\,H_4\,NH_2)_2\,S.$$

Het thioanilin is krystallyn, smelt bij 105° en is niet zonder ontleding vluchtig, is weinig oplosbaar in water oplosbaar in alcohol, ether en verdunde zuren. Dus komt het in zijn meeste eigenschappen met het thioanilid overeen, het neemt 2 mol. zuur op tot zijne verzadiging, enz. De hoofdverschillen in physische eigenschappen zijn echter:

Thioanilin smelt bij 105° en is niet vluchtig.	Thioanilid is bij — 20° nog vloeibaar en is vluchtig tegen 220° à 230°.

Eveneens is van het thioanilin door MERZ en WEITH een acetylderivaat bereid, dat isomeer is met het door mij bereidde.

---

1) Berl. Ber. 1871. 384.
2) Ibid. 1874. 3.84.

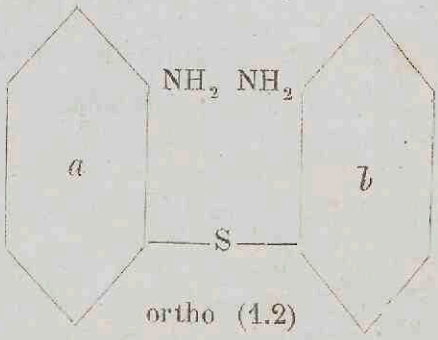
Thioacetanilid	Diacetylthioanilid
moeielijk oplosbaar in kouden alcohol, smelt 213°5 à 215°	Zeer oplosbaar in alcohol. smelt 125° à 136°

De vormingswijzen van het thioanilin laten over zijne structuur geen twijfel. Benzol gaf bij verhitting met zwavel in de proeven van MERZ en WEITH, een weinig phenylsulfid.

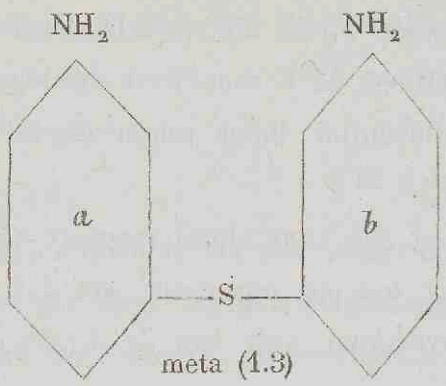
Zwavel met anilin verhit tast niet de NH_2 groepen, maar den benzolkern aan. Een ander doorslaand bewijs voor de structuur $NH_2\ C_6\ H_4\ S.\ C_6\ H_4\ NH_2$ is dat van KRAFT, die phenylsulfid nitreerde, daarna amideerde en zoo thioanilin verkreeg.

Dit ensemble van feiten laat geen de minste twijfel tegen de aanname der formule $NH_2\ C_6\ H_4.\ S.\ C_6\ H_4.\ NH_2$ voor het thioanilin.

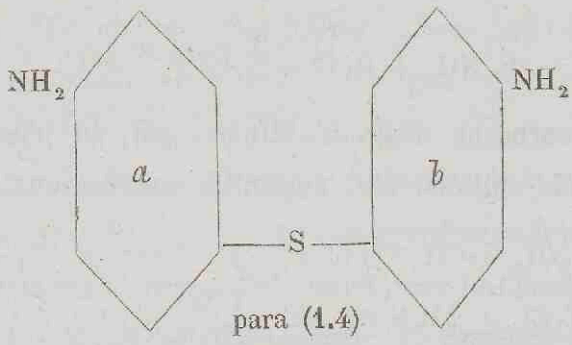
Voor het thioanilin echter zijn mogelijk de verschillende groeperingen voor de disubstitutieprodukten der benzolreeks, voor welker mogelijk aantal drie worden aangenomen.



ortho (1.2)

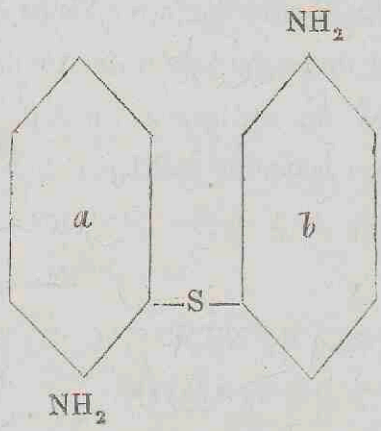


meta (1.3)



para (1.4)

Dan zijn nog andere isomeren mogelijk wanneer de NH_2 groepen in de 2 verschillende benzolkernen, verschillende plaatsingen aannemen ten opzichte van het zwavel-



atoom b. v. waar wij in dit speciale geval hebben in a, eene 1. 2 stelling, in b eene 1. 3 stelling, enz.

Aan het thioanilid komt echter geene van deze constituties toe.

1. Wanneer een zuurchlorid reageert op een alkalisch amin, zoo is het een algemeene wet dat HCl uittreedt en het zuurradikaal zich aan de stikstof van het amin verbindt:

$$\overset{+}{R}.NH_2 + \overset{-}{R'}Cl = \overset{+}{R}.NH\overset{-}{R'} + HCl.$$

Als voorbeeld daarvan kunnen wij de hier te huis behoorende aniliden b.v. acetanilid aanvoeren:

$$C_6H_5.NH_2 + CH_3COCl = C_6H_5.NH.CO.CH_3 + HCl.$$

$$SOCl_2 + 2HNH_2 = SO\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + 2HCl. \text{ enz.}$$

2. Wanneer Chloruren op koolstofkernen als benzol reageren, werken zij nooit substitueerend in m. a. w. onder deze omstandigheden wordt, bij inwerking van een zuurchlorid op een aromatisch amin, de koolstofkern nooit aangetast, maar wel de disponibele waterstof der NH_2 groepen.

Het thioanilid nu is isomeer met de baze van MERZ en WEITH. Deze isomerie verklaart zich het best, door de vormingswijze van beide produkten in aanmerking te nemen.

$NH_2C_6H_4.S.C_6H_4.NH_2$	$C_6H_5.NHS.NH.C_6H_5$
Thioanilin (MERZ en WEITH, KRAFT)	Thioanilid.

Het Thioanilid is dus een anilid van de zwavel-analoog b.v. aan phosphanilid (SCHIFF).

$$PO\,Cl_3 + 3\,C_6\,H_5.\,NH_2 = PO \left\{ \begin{array}{l} NH.\,C_6\,H_5 \\ NH.\,C_6\,H_5 \\ NH.\,C_6\,H_5 \end{array} \right. + 3\,H\,Cl.$$

$$P\,Cl_3 + 3\,C_6\,H_5.\,NH_2 = P \left\{ \begin{array}{l} NH.\,C_6\,H_5 \\ NH.\,C_6\,H_5 \\ NH.\,C_6\,H_5 \end{array} \right. + 3\,H\,Cl.$$

Het acetylderivaat, dat geheel analoog aan andere aniliden ontstaat, wordt voor de baze van MERZ en WEITH:

$$C_2\,H_3\,O.\,NH\,C_6\,H_4.\,S.\,C_6\,H_4\,NH.\,C_2\,H_3\,O.$$

en voor het thioanilid, dat reeds anilid is:

$$\left. \begin{array}{l} C_6\,H_5. \\ C_2\,H_3\,O \end{array} \right\} N.\,S.\,N. \left\{ \begin{array}{l} C_6\,H_5 \\ C_2\,H_3\,O \end{array} \right.$$

terwijl het benzoylderivaat eene analoge constitutie bezit:

$$\left. \begin{array}{r} C_6\,H_5 \\ C_6\,H_5.\,CO \end{array} \right\} N.\,S.\,N. \left\{ \begin{array}{l} C_6\,H_5 \\ CO.\,C_6\,H_5. \end{array} \right.$$

Thioanilin en Thioanilid staan dus tot elkander in verhouding als thiototuol en benzylsulfuur.

$$S \left\{ \begin{array}{l} C_6\,H_4.\,CH_3 \\ C_6\,H_4.\,CH_3 \end{array} \right. \qquad \left. \begin{array}{l} C_6\,H_5.\,CH_2 \\ C_6\,H_5.\,CH_2 \end{array} \right\} S$$

Door het isoleren van het produkt $C_6\,H_5\,NH.\,S.\,NHC_6\,H_5$ is dus de reactie van zwavelchloruur op anilin gedeeltelijk verklaard.

De kleine productie aan thioanilid maakt het zeer waarschijnlijk, dat nog er nevenreacties plaats grijpen zooals inderdaad ook het geval is.

Bij het distilleeren van thioanilid blijft altijd een niet vluchtig gedeelte in den kolf terug, dat reeds bij 200° begint te verkoolen.

Ik meen recht te hebben om te vermoeden, dat dit een hooger gezwaveld produkt is, en wel het phenylzwavelimid.

Tot nog toe is het mij echter niet mogen gelukken, dan in zeer kleine hoeveelheid dit produkt in eenen voor analyse geschikten vorm af te zonderen.

Zoodra ik echter in de gelegenheid zal zijn, heb ik het voornemen om de reactie van zwavelchloruur op aniline te vervolgen, in de hoop van een produkt $C_6 H_5 NS$ te bekomen.

Tevens hoop ik de natuur van het zwavelstikstof te onderzoeken, daar dit volgens mijne opinie niet, NS maar NHS is. Dit zal niet alleen door eene analyse, die echter niet genoeg decideert, vooral omdat de explosieve eigenschappen van het zwavelstikstof, het voor eene directe waterstofbepaling minder geschikt doen zijn, maar tevens door inwerking van ammoniak en alcoholische haloïdethers kunnen geschieden.

Want is het zwavelstikstof een imid, zoo reageert het misschien evenals andere imiden met NH_3:

$$HNS + NH_3 = NH_2 S NH_2$$

Met haloïdethers verkrijgen wij dan waarschijnlijk de volgende reactie:

$$R\,Cl + HNS = NRS + HCl$$

dat dan een analogon zou zijn van het phenylzwavelimid.

Tevens hoop ik op zwavelstikstof H in statu nascenti te laten reageren, om zoo het sulphydrylamin te verkrijgen:

$$a.\quad HNS + H_2 = NH_2\,SH,$$

of

$$b.\quad NS + H_3 = NH_2\,SH.$$

Ik behoud mij daarom deze reacties voor.

Ten slotte breng ik mijn dank aan mijn vriend G. JANSE, die mij bij mijn laatste experimenten over de „Inwerking van chloorzwavel op anilin," zoo bereidwillig zijn hulp verleende.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

STAHL gaf aan het phlogiston een materiele beteekenis.

II.

Het onjuiste van BOYLE's en NEWTON's bewering, dat water bij herhaalde distillatie in aarde wordt veranderd is het eerst niet door LAVOISIER en SCHEELE, maar door BOERHAVE aangetoond.

III.

Ten onrechte meent GILBERT (GILBERT's Ann. Tom. II pag. 385 noot), dat aan VON HAUCH de grootste verdienste toekomt van de proeven van PRIESTLEY, WESTRUMB, ACHARD, WIEGLEB, WÜRZER enz. over de verandering van water in stikstof te hebben weerlegd.

Deze verdienste komt toe aan PAETS VAN TROOSTWIJCK, DEIMAN en LAUWERENBURGH.

IV.

Ten onrechte maakt KOPP in zijn „Geschichte der Chemie" geen melding van VAN MARUM, een uitstekend natuuronderzoeker niet alleen, maar tevens een der eerste verdedigers en uitbreiders van LAVOISIER's theorie.

V.

HUMPHREY DAVY heeft niet het eerst de nadere eigenschappen van het door PRIESTLEY ontdekte stikstofoxidul bepaald. Dit werd door het Amsterdamsche Chemische Genootschap gedaan (1792.)

VI.

Evenals alle andere tot nog toe gestelde hypothesen op chemisch gebied, heeft ook de structuur- of constitutietheorie in haren tegenwoordigen vorm slechts een relatieve, geen absolute waarde, evenals b. v. de sinds lang gevallen phlogiston-theorie.

VII.

KOLBE is de grondlegger der structuur-theorie.

VIII.

De waterstof kan niet als eenheid voor de valentie bij de moleculairverbindingen gelden.

IX.

De verschillende valenties van eenzelfde element staan niet tot elkander in zoo eenvoudige verhoudingen, als men volgens de valentietheorie zou kunnen meenen.

X.

De valentie der elementen is niet alleen afhankelijk van hun natuur, maar wordt ten deele bepaald door den aard der stoffen, waarmede zij in staat zijn zich te verbinden.

XI.

De oorsprong van het tot stand komen der moleculair-verbindingen is dezelfde als die van het ontstaan der atomistische verbindingen.

XII.

De constitutietheorie, zal zij algemeen zijn, behoort niet slechts de atomistische maar ook de moleculair-verbindingen te omvatten.

XIII.

De ontleding der gesubstitueerde ammoniak verbindingen door waterdamp;

$$\left.\begin{matrix} R'_1 \\ R'_2 \\ R'_3 \end{matrix}\right\} N + 3\,H_2\,O = NH_3 + R'_1.\,HO + R'_2\,HO + R'_3\,HO$$

of door HCl of HI:

$$\left.\begin{matrix} R'_1 \\ R'_2 \\ R'_3 \end{matrix}\right\} N + 4\,HCl = R'_1\,Cl + R'_2\,Cl + R'_3\,Cl + NH_4\,Cl,$$

zal, wanneer zij op alkaloïden wordt toegepast, van het hoogste gewicht zijn voor de synthese daarvan.

XIV.

De attractie in de moleculairverbindingen, als de aluinen, de tesserale dubbelsulfaten:

$$MSO_4 + M'_2SO_4 + 6\,aq. \text{ en } M_2SO_4 + M'_2SO_4,$$

de haloiddubbelzouten: $2\,M'R,\ \overset{VI}{M}_2\,R_6$,

de oxiden: $M'_2O,\ M_2O_3$ en $\overset{II}{M}O,\ \overset{VI}{M}_2O_3$ (spinellformatie)

enz. gaat de hoofdzaak uit, niet van de zuren, maar van de metalen onderling, zoodat deze verbindingen berusten op de affiniteit der verschillende metalen in deze dubbelzouten.

XV.

De chloorzwavels SCl_2 en SCl_4 bestaan onder de gewone omstandigheden niet als zoodanig, maar zijn verbin-

dingen van SCl_4 en S_2Cl_2 en van hunne dissociatie-producten, afhankelijk van de temperatuur.

XVI.

Waar Carius' methode van zwavelbepaling in organische stoffen kan worden toegepast, verdient zij boven elke andere methode de voorkeur.

XVII.

De door Cretier aangegeven methode voor elementairanalyse (Journal für anal. chemie XIII pag. 1) zal nooit eenige practische toepassing vinden.

XVIII.

De invloed der bouwaarde op het plantenleven berust alleen op capillaire en chemische werking.

XIX.

„L'amalgamacion por patio y crudo" van Bartolomeo de Medina is vooral na de invoering van lood- en koperamalgama in plaats van kwik, ter plaatse waar zij gewoonlijk wordt aangewend, boven elke andere zilverextractiemethode te verkiezen.

XX.

In plaats van door gisting het indigoblaauw uit de plant

af te zonderen, zou men meer rationeel gebruik kunnen maken van zwavelzuur.

XXI.

De bereiding van verfhoutextracten bij of dicht bij de plaats van groei zou een voordeelige industrie kunnen worden.

XXII.

Het draaien van het polarisatievlak in krystallen kan worden verklaard door de aanname van een schroefs- (spiraals-) gewijze plaatsing der moleculen.

XXIII.

Electriciteitsverschijnselen zijn bewegingsverschijnselen.

XXIV.

Het is waarschijnlijk, dat voor vele technische doeleinden het vloeibaar koolzuur beter zal kunnen worden aangewend dan de stoom.

XXV.

Ten onrechte zegt MAXWELL (On Electricity I. pag. 298) „Heat may be hidden in a body, so as to have no external action.

XXVI.

Bij de overgang van geïnsoleerd chloor in gewoon chloor komt warmte vrij.

XXVII.

De ether is niet imponderabel.

XXVIII.

De maan heeft een atmospheer.

XXIX.

De Rotatoriën zijn Vermes.

XXX.

In het natuurlijk systeem moeten de Arthropoden naast de Vertebraten worden geplaatst.

XXXI.

Ten onrechte worden orthoklas, albit, labrador enz. in de feldspathgroep gerangschikt.

XXXII.

De grens van het Rijn- en Scandinavisch diluvium ligt in Gelderland.

XXXIII.

De Lichenes kunnen niet langer als afzonderlijke groep worden beschouwd.
