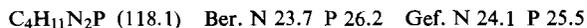


*Kondensation von Diamidophosphorigsäure-äthylester mit Chlorwasserstoff:* Man kann Diamidophosphorigsäure-äthylester bei Temperaturen zwischen  $-60^{\circ}$  und  $+38^{\circ}$  mit Chlorwasserstoff umsetzen. Zweckmäßigerweise suspendiert man die Substanz in absol. Äther und sättigt diese Suspension mit trockenem Chlorwasserstoff. Die Kondensationsreaktion nimmt einige Stunden in Anspruch. Das Reaktionsprodukt wird abfiltriert und mit verflüssigtem Ammoniak in der beschriebenen Weise gewaschen. Die Ausbeute beträgt bei allen Versuchen etwa 1 g, wenn man von 2.5 g Diamidophosphorigsäure-äthylester ausgeht.

*Kondensation von Diamidophosphorigsäure-diäthylamid mit Chlorwasserstoff:* Man kann die Umsetzung, wie oben beschrieben, bei  $-60^{\circ}$  oder auch bei höheren Temperaturen bis zu  $+38^{\circ}$  vornehmen. Ausb. etwa 3 g, wenn man von 8 g Diamidophosphorigsäure-diäthylamid ausgeht.



<sup>14)</sup> Liebigs Ann. Chem. **326**, 221 [1903].

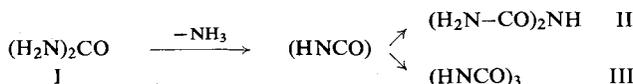
ROLF APPEL und WERNER SENKPIEL

## Über das Harnstoffmonosulfonsäureamid

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg  
(Eingegangen am 19. März 1958)

Während aus Chlorsulfonylisocyanat,  $ClSO_2NCO$ , und sekundären Aminen direkt *N*-Alkylderivate des Harnstoffsulfonsäure-amids entstehen, liefert die Umsetzung mit Ammoniak hauptsächlich das Harnstoffsulfonsäure-imid. Bei der Hydrolyse dieser Verbindung wird das gemischte Amid  $H_2N-CO-NH-SO_2-NH_2$  erhalten.

Zwischen den Amiden der Schwefelsäure und den entsprechenden Verbindungen der Kohlensäure bestehen enge Beziehungen. Dies zeigt sich z. B. beim Erhitzen von Harnstoff (I) und Sulfamid (IV). Erwärmt man Harnstoff einige Zeit auf  $150^{\circ}$ , so spaltet sich aus zwei Molekülen Harnstoff ein Molekül Ammoniak heraus, und es wird Biuret (II) gebildet; dagegen entsteht bei höherer Temperatur vor allem Cyanursäure (III). Diese Reaktion wird auf eine intermediäre Bildung von Cyansäure,  $HNCO$ , zurückgeführt<sup>1)</sup>, die sich entweder bei niedriger Temperatur an noch vorhandenen Harnstoff zum Biuret anlagern, oder — bei höherer Temperatur — sich selbst zur Cyanursäure trimerisieren kann:

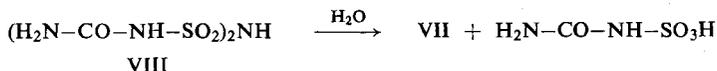


<sup>1)</sup> E. A. WERNER, J. chem. Soc. [London] **103**, 1010 [1913].



Der Mechanismus bei der Reaktion der Sulfochloride mit Ammoniak verläuft vermutlich über eine Sulfimidstruktur, die sich bei dem  $\text{NH}_3$ -Mangel am Reaktionsort polymerisieren oder an schon gebildetes Amid zur Imidoverbindung anlagern kann. Hierüber wird in anderem Zusammenhang ausführlich berichtet werden.

Bei dieser Darstellung wird VIII immer in Form seines Ammoniumsalzes erhalten. Die Verbindung ist gegen saure Hydrolyse empfindlich; dabei wird das Molekül an der polarsten Stelle, der in der Mitte befindlichen Imido-Gruppe, gespalten. Es entstehen die schon von P. BAUMGARTEN und J. MARKGRAF<sup>8)</sup> beschriebene, in saurer Lösung instabile Harnstoffmonosulfonsäure und das gesuchte gemischte Amid (VII):



Aus dem eingedampften Trockenrückstand der Hydrolyselösung läßt sich VII durch Extraktion mit Aceton abtrennen. Der Schmelzpunkt der freien Verbindung liegt mit  $135-136^\circ$  erheblich unter dem des Biurets ( $193^\circ$ ) und des Imidosulfamids ( $169^\circ$ ). Hierin kommt die Unsymmetrie des Moleküls zum Ausdruck. Die sonstigen Eigenschaften des Stoffes lassen sich zwischen denjenigen des Biurets und des Imidosulfamids einordnen. Das gilt z. B. für die Löslichkeit, wie auch für die Säurestärke des in der Imido-Gruppe gebundenen Wasserstoffatoms. Während die wäßrige Lösung von Biuret kaum sauer reagiert, ist durch den Einfluß der stärker Elektronen anziehenden  $\text{SO}_2$ -Gruppe die Acidität des gemischten Amids erheblich gesteigert; es ist eine schwache Säure, deren  $0.1 n$  Lösung einen  $p_{\text{H}}$ -Wert von 3.3 aufweist. Das Imidosulfamid ist dagegen eine starke Säure. Nach A. V. KIRSANOW<sup>9)</sup> besitzt schon eine  $0.001 n$  wäßrige Lösung den  $p_{\text{H}}$ -Wert 3.05. Das gemischte Amid bildet daher in wäßriger Lösung Salze. Mit  $\text{NH}_3$  wurde ein bei  $123^\circ$  schmelzendes Ammoniumsalz erhalten, mit Silbernitrat entsteht ein Disilbersalz. Bei der sauren Hydrolyse wird das Harnstoffsulfonsäure-amid in Harnstoff und Amidosulfonsäure gespalten.

Zur weiteren Charakterisierung wurde noch das IR-Spektrum herangezogen und mit denen des Biurets und Imidosulfamids verglichen. Es zeigt die charakteristischen Banden sowohl der  $\text{SO}_2$ -Gruppe bei  $1190 \text{ cm}^{-1}$  und  $1370 \text{ cm}^{-1}$  als auch der CO-Gruppe bei  $1710 \text{ cm}^{-1}$  und der NH-Gruppe bei  $3400 \text{ cm}^{-1}$ . Aus Chlorsulfonylisocyanat und sekundären Aminen werden sofort Derivate des Harnstoffsulfonsäure-amids erhalten, da hier eine Weiterverknüpfung zur Imidoverbindung nicht mehr möglich ist. In guter Ausbeute konnten das Methylderivat sowie die Äthylverbindung:



dargestellt werden.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE für eine Sachbeihilfe.

<sup>8)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 307 [1931].

<sup>9)</sup> J. allg. Chem. (russ.) **20**, 1790 [1950].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Umsetzung des Chlorsulfonylisocyanats mit Ammoniak:* Eine Lösung von 28.2 g (0.2 Mol) Chlorsulfonylisocyanat<sup>4)</sup> in 50 ccm trockenem Toluol läßt man im Verlauf von 1.5 Stdn. in 150–200 ccm flüssiges NH<sub>3</sub> eintropfen, das sich in einem langen zylindrischen Reaktionsrohr befindet. Um ein Verstopfen des Tropftrichters zu vermeiden, wird vor und während der Reaktion ein trockener Stickstoffstrom durch das Reaktionsgefäß geleitet. Außerdem ist darauf zu achten, daß die Oberfläche der Kühlflüssigkeit (Aceton/CO<sub>2</sub>) weit über der des fl. Ammoniaks steht. So wird verhindert, daß die an die Gefäßwand gespritzten Ammoniak-tropfen schnell verdampfen. Nach beendeter Reaktion läßt man das überschüssige Ammoniak unter Feuchtigkeitsausschluß verdampfen. Das Toluol wird abdekantiert und die Reste des Lösungsmittels sowie des Ammoniaks durch Evakuieren, zunächst im Wasserstrahlvakuum, dann im Ölpumpenvakuum, entfernt. Ausb. 41–43 g hygroskopisches Rohprodukt.

*Ammoniumsalz des Harnstoffsulfonsäure-imids (VIII):* Zu der Lösung des Reaktionsproduktes (41 g) in 48 ccm Wasser läßt man bei Raumtemperatur unter gutem Rühren 350 ccm Äthanol zutropfen. Es scheidet sich ein öliges Produkt ab, die darüberstehende Lösung wird abdekantiert. Durch zweimaliges Anreiben mit Alkohol wird die Substanz fester. So werden etwa 25 g einer noch nicht chlorfreien Substanz erhalten. In der beschriebenen Weise wird das Produkt noch zwei- bis dreimal behandelt. Es ist dann praktisch frei von Chlorid. Ausb. an reiner Substanz: 12.5 g. Das Salz ist auch in reiner Form noch zäh und hygroskopisch. Bei monatelanger Aufbewahrung im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid verfestigt es sich zu einer glasharten, pulverisierbaren Substanz, die röntgenamorph ist und bei 245–250° (Zers.) schmilzt. Die wäßrige Lösung gibt mit Bariumionen einen Niederschlag, der sich beim Ansäuern auflöst. Nach kurzer Zeit scheidet sich Bariumsulfat ab, die Schwefelsäure ist durch Hydrolyse der primär gebildeten Harnstoffmonosulfonsäure entstanden.

C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (296.3) Ber. C 8.10 H 3.99 S 21.64 NH<sub>4</sub>-N 6.01  
Gef. C 8.70 H 3.90 S 21.28 NH<sub>4</sub>-N\*) 6.43 Cl 0.44

*Harnstoffsulfonsäure-amid (VII):* 42 g des Rohproduktes werden mit einer 25° warmen Mischung von 13 ccm konz. Schwefelsäure und 13 ccm Wasser übergossen, gut durchgeschüttelt und 5 Min. in ein 50–55° warmes Wasserbad gestellt. Darauf wird das Wasser im Ölpumpenvakuum bei 30–35° Badtemperatur abdestilliert, der Rückstand 7 mal mit je 200 ccm trockenem Aceton ausgeschüttelt. Nach Abziehen des Acetons im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand mit 10 ccm absol. Äthanol versetzt und zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt. Es können 16 g noch chlorid- und sulfathaltiges Rohprodukt isoliert werden. Das Rohprodukt wird so oft mit 5 ccm Methanol angeschlämmt, bis es frei von Cl<sup>⊖</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2⊖</sup> ist (2 bis 4 mal). Ausb. 8.4 g, Schmp. 128–130°. Durch verlustreiches Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle werden 4.9 g des reinen *Harnstoffsulfonsäure-amids* erhalten. Schmp. 135–136° (Zers.). Löslichkeiten bei 20°: Wasser 8.9%, Methanol 1.9%, Aceton 0.9%.

C<sub>1</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (139.1) Ber. C 8.63 H 3.62 N 30.21 S 23.05  
Gef. C 8.87 H 3.45 N 30.15 S 22.98 Mol.-Gew. 145 (kryoskop. in H<sub>2</sub>O)

*Hydrolyse des Harnstoffmonosulfonsäure-amids:* Zur Lösung von 1.32 g Harnstoffsulfonsäure-amid in 12 ccm Wasser werden 38 ccm konz. Schwefelsäure gefügt. Nach einiger Zeit scheiden sich Kristalle von *Amidosulfonsäure* aus, die durch Misch-Schmp. und Debyeogramm identifiziert wurden. Der bei der Hydrolyse ebenfalls entstehende *Harnstoff* läßt sich nach-

\*) Bestimmt nach: FRESENIUS-JANDER, Handbuch der analyt. Chemie, Teil III, Bd. 1a, S. 336, Springer-Verlag 1940.

weisen, wenn die Lösung von 1.32 g VII in 15 ccm Wasser mit 50 ccm konz. Salpetersäure versetzt wird. Es kristallisiert Harnstoffnitrat aus. Schmp. 140–143°, Debyeogramm mit dem eines Vergleichspräparates identisch.

*Disilbersalz des Harnstoffsulfonsäure-amids:* Lösungen von 1.4 g des Amids in 60 ccm warmem Methanol und von 5.2 g Silbernitrat in 500 ccm heißem Methanol werden zusammengegeben und unter Rühren Ammoniak bis zu  $p_H$  7–8 eingeleitet. Das Salz wird abgetrennt, mit Methanol gewaschen und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Ausb. 3.3 g (93% d. Th.).

$Ag_2C_1H_3N_3S \cdot H_2O$  (370.9) Ber. C 3.24 H 1.36 N 11.33 S 8.64 Ag 58.1  
Gef. C 3.11 H 1.67 N 11.00 S 8.43 Ag 58.1

*Ammoniumsalz des Harnstoffsulfonsäure-amids:* 0.7 g Amid werden in 15 ccm Wasser gelöst und Ammoniak unter Rühren bis zur schwachen Rotfärbung von Phenolphthalein eingeleitet. I. Vak. wird fast bis zur Trockne eingeengt (Badtemperatur 25°). Es wird mit wenig Wasser aufgenommen, bei Alkoholzusatz scheidet sich das Salz kristallin ab. Schmp. nach Trocknen im Vakuumexsikkator 122–123°.

$C_1H_8N_4O_3S$  (156.2) Ber. C 7.69 H 5.16 N 35.88 S 20.58  
Gef. C 8.61 H 5.18 N 35.40 S 21.02

Das Ammoniumsalz ist nicht sehr beständig, es verliert langsam Ammoniak und bildet das freie Amid.

*Tetramethyl-harnstoffsulfonsäure-amid (IX):* Zu einer Lösung von 9.5 g Dimethylamin in 30 ccm Benzol gibt man unter Rühren tropfenweise 7.5 g Chlorsulfonylisocyanat in 20 ccm Benzol. Es wird mit Eiswasser gekühlt und die Tropfgeschwindigkeit so einreguliert, daß eine Reaktionstemperatur zwischen 6 und 10° eingehalten wird. Danach läßt man bei fortgesetztem Rühren die Temperatur auf Raumtemperatur ansteigen. Das ausgefallene Dimethylaminhydrochlorid wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und das benzolische Filtrat i. Vak. vom Benzol befreit. Das zurückbleibende farblose Öl kristallisiert beim Anreiben. Zur Reinigung wird die Substanz in 20 ccm 2 n HCl gelöst und im Ölpumpenvakuum bei 25° Badtemperatur zur Trockne eingedampft. Der trockene Rückstand wird mit 200 ccm Benzol aufgenommen, auf 60° erwärmt und filtriert. Durch Zugabe von 70 ccm Cyclohexan scheidet sich die Substanz in feinen Nadeln aus. Das Produkt (8.6 g) enthält noch Spuren Chlorid. Es läßt sich analysenrein durch Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan (2:1) gewinnen. Schmp. 113–114°.

$C_5H_{13}N_3O_3S$  (195.2) Ber. C 30.76 H 6.71 N 21.52 S 16.42  
Gef. C 30.97 H 6.45 N 21.42 S 16.64  
Mol.-Gew. 190.7 (kryoskop. in Benzol)

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, Methanol, Äthanol und Aceton, löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther und Cyclohexan.

*Tetraäthyl-harnstoffsulfonsäure-amid (X):* 15 g wasserfreies Diäthylamin in 75 ccm Benzol werden mit 7.5 g Chlorsulfonylisocyanat in 20 ccm Benzol — wie bei der Methylverbindung beschrieben — umgesetzt. Darauf wird ein Drittel des Benzols i. Vak. abdestilliert und vom unlöslichen Diäthylaminhydrochlorid abgesaugt. Das benzolische Filtrat wird zweimal mit je 10 ccm 2 n HCl und danach mit 10 ccm Wasser ausgeschüttelt. Man trennt im Scheidetrichter und trocknet die benzolische Lösung mit Calciumchlorid. Zu der auf etwa 90 ccm im Wasserstrahlvak. eingeengten benzolischen Lösung werden 100 ccm Cyclohexan und 900 ccm Petroläther (Sdp. 40–60°) gegeben. Die trübe Lösung wird über Nacht zur Kristallisation

