

in den Eisschrank gestellt. Rohausb. vom Schmp. 73–74°: 8.6 g. Nach Umkristallisation aus Cyclohexan Schmp. 74–75°.

C₉H₂₁N₃O₃S (251.3) Ber. C 43.01 H 8.42 N 16.72 S 12.75
Gef. C 43.14 H 8.60 N 16.56 S 12.65
Mol.-Gew. 244.1 (kryoskop. in Benzol)

Die Substanz ist gut löslich in Methanol, Äthanol, Aceton, Benzol, Äther, Essigester und Chloroform, wenig löslich in Wasser und kaltem Cyclohexan, unlöslich in Petroläther. Beide Alkylderivate des Harnstoffsulfonsäure-amids lassen sich mit Natronlauge gegen Phenolphthalein titrieren.

ROLF APPEL und HERMANN GERBER

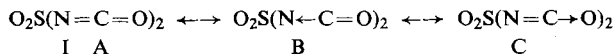
Über das Sulfuryl-diisocyanat, O₂S(NCO)₂

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

Aus Chlorsulfonylisocyanat und Silbercyanat wurde das noch unbekanntes Sulfuryl-diisocyanat erhalten. Seine Eigenschaften und Reaktionen mit Wasser und Alkoholen werden beschrieben. Die Umsetzung mit Ammoniak führt zum ringförmig gebauten Sulfurylbisuret.

Pseudohalogenide der Schwefelsäure sind noch nicht in großer Zahl bekannt. Neben dem von TH. CURTIUS¹⁾ beschriebenen Sulfurylazid, SO₂(N₃)₂, ist neuerdings von R. GRAF²⁾ das gemischte Pseudohalogenid Chlorsulfonylisocyanat, ClSO₂NCO, hergestellt worden. Bei einer Untersuchung über Carbimide von nichtmetallischen Elementen fanden wir, daß sich das Dicarbimid — oder Diisocyanat — der Schwefelsäure in guter Ausbeute erhalten läßt, wenn das Chlorsulfonylisocyanat mehrfach mit gut getrocknetem Silbercyanat auf 150–160° erhitzt wird.

Das Sulfuryl-diisocyanat ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei –4 bis –5° in Nadeln erstarrt und bei 139° siedet*). Die Substanz ist in indifferenten organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Acetonitril ohne Reaktion löslich. Mit Wasser, Alkoholen und Aminen erfolgt dagegen eine lebhaftete Reaktion, wie aus der Elektronenstruktur gut verständlich:



Die klassische Doppelbindungsform A steht mit den beiden mesomeren Strukturen B und C in Resonanz, wobei der Form B wegen des Einflusses der Elektronen be-

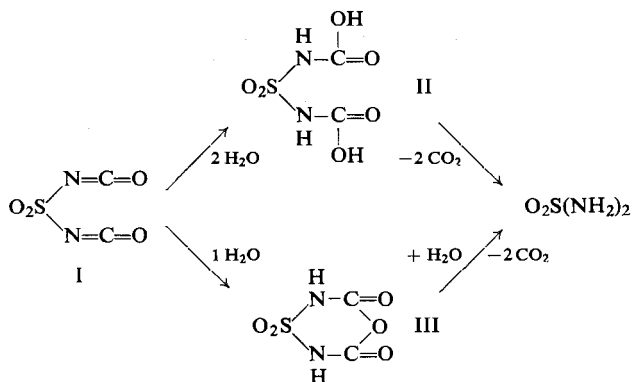
¹⁾ Z. angew. Chem. **28**, III, 5 [1915].

²⁾ Chem. Ber. **89**, 1071 [1956].

*) *Ann. b. d. Korr.*: Im Dtsch. Bundes-Pat. 940351 der FARBERWERKE HOECHST AG. (Erf.: R. GRAF) vom 15. 3. 1956 ist u. a. die Darstellung der Verbindung SN₂C₂O₄ (Schmp. –20°, Sdp.₇₆₀ 135°) aus Schwefeltrioxyd und Bromcyan beschrieben. Nach den chemischen Eigenschaften dürfte diese Substanz vermutlich mit dem beschriebenen O₂S(NCO)₂ identisch sein.

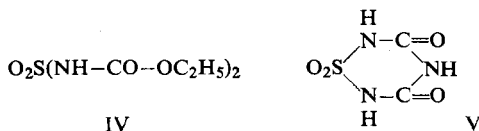
anspruchenden Sulfurylgruppe von den polaren Strukturen sicherlich das Hauptgewicht zukommt. Die Reaktionen mit Wasser, Alkoholen und Ammoniak lassen sich als eine Anlagerung der Ionen des Reagenzes an die polare Grenzform B deuten.

Läßt man das Sulfuryl-diisocyanat (I) in Wasser eintropfen, so erfolgt eine heftige Reaktion, und es entweicht Kohlendioxyd. Nach Eindampfen der wäßrigen Lösung läßt sich das hierbei auf folgendem Wege entstandene Sulfamid quantitativ gewinnen:

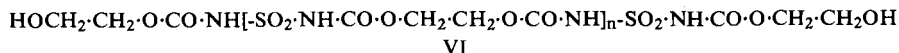


Bei langsamem Wasserzutritt, z. B. beim Stehenlassen der Substanz an feuchter Luft, läßt sich ein bei $138 - 142^\circ$ schmelzendes Zwischenprodukt isolieren. Die Substanz ist sehr zersetzlich; die Analysenwerte schwanken daher. Es läßt sich nicht entscheiden, ob es sich bei dem Zwischenprodukt um Verbindung II oder das cyclische Anhydrid III handelt. Vermutlich liegt ein Gemisch beider Substanzen vor, hierfür spricht der unscharfe Schmelzpunkt.

Die Reaktion des Sulfuryl-diisocyanats (I) mit Alkoholen verläuft ähnlich, sie führt zu Sulfurylcarbamidsäureestern. Mit Äthylalkohol entsteht z. B. das schon früher von F. EPHRAIM³⁾ aus Sulfurylchlorid und Natriumurethan erhaltene Sulfourethan (IV):



Ebenso wie die organischen Diisocyanate nach O. BAYER⁴⁾ mit Diolen zu den technisch bedeutsamen Polyurethanen reagieren, führt die Umsetzung des Sulfuryl-diisocyanats mit Diolen zu Polysulfourethanen. Bei einem orientierenden Versuch mit Äthylenglykol erhielten wir ein polymeres Produkt, dessen Analyse gut auf das Polymere VI ($n = 3$) paßte:



Entsprechend sind durch Umsetzung des Sulfuryl-diisocyanats mit Aminen Polysulfoharnstoffe zugänglich.

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 776 [1902]. ⁴⁾ Angew. Chem., Ausg. A 59, 257 [1947].

Mit gasförmigem Ammoniak liefert das in Benzol gelöste I ein ringförmig gebautes, gemischtes Amid der Kohlen- und Schwefelsäure (V), das als cyclisches Sulfurylbiuret bezeichnet werden kann. Von den drei Imidogruppen der Substanz reagieren nur die beiden der Sulfurylgruppe benachbarten stark sauer. Bei der Reaktion mit Ammoniak wird daher das bei 212° schmelzende Diammoniumsalz erhalten. Das Ringsystem erweist sich gegen Hydrolyse sehr stabil, so daß sich in wäßriger Lösung leicht andere Salze herstellen lassen. Aus dem Silbersalz ist mit Methyljodid das *N,N'*-Dimethyl-sulfurylbiuret zugänglich.

Man kann sich das Ringsystem des Sulfurylbiurets (V) von der Isocyanursäure abgeleitet denken, in der eine Isocyanursäure-Gruppe durch das Sulfimid ersetzt ist. Die Herstellung dieser Substanz, in der sich Isocyanursäure, HNCO, und Sulfimid, O₂SNH, in dem Sechsering der Isocyanursäure bzw. des Trisulfimids gegenseitig vertreten, zeigt besonders die weitgehende Analogie zwischen den Amiden der Kohlensäure und Schwefelsäure⁵⁾.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sulfuryl-diisocyanat (I): 70 g *Chlorsulfonylisocyanat* werden mit 80 g gut getrocknetem *Silbercyanat* unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß im Ölbad auf 150–160° erhitzt. Nach 45 Stdn. wird unterbrochen und das Reaktionsprodukt im Ölpumpenvakuum in zwei mit Methanol/CO₂ gekühlte Fallen einsublimiert. Die Operation erfordert bei 2–5 Torr und einer Badtemperatur zwischen 150 und 160° etwa 2½ Stdn. Das hauptsächlich in der ersten Kühlfalle in kleinen Nadeln auskristallisierte Produkt enthält noch etwa 7% Chlor. Ausb. 62 g. Diese 62 g werden erneut mit 15 g *Silbercyanat* weitere 40 Stdn. unter Rückfluß gekocht und in der angegebenen Weise aufgearbeitet. Ausb. 60.5 g einer Substanz, die noch einen Chlorgehalt von etwa 0.5% aufweist. Die nochmalige Umsetzung mit 15 g *Silbercyanat* führt zu 58.3 g (80% d. Th.) *Sulfuryl-diisocyanat*, das nun chlorfrei ist. Sdp.₇₆₀ 139°, *d*₄²² 1.588.

C₂N₂O₄S (148.1) Ber. C 16.2 N 18.9 S 21.6 Gef. C 17.1 N 18.9 S 21.2
Mol.-Gew. 160 (kryoskop. in Benzol)

Reaktion mit Wasser: 5.2 g *Sulfuryl-diisocyanat* läßt man langsam in Wasser eintropfen; dabei erfolgt heftige Reaktion. Nach Verdampfen des Wassers hinterbleiben 3.1 g *Sulfamid*, Schmp. 89°. Beim Stehenlassen von *Sulfuryl-diisocyanat* auf einem Uhrglas bildet sich ein fester Stoff, der zwischen 138 und 142° unscharf schmilzt. Das Debyeogramm ist anders als das von *Sulfamid*. Kocht man das Zwischenprodukt 5–10 Min. mit Wasser, bleibt nach dem Eindampfen *Sulfamid* quantitativ zurück.

Sulfourethan (IV): Zu einer Lösung von 15 g *Sulfuryl-diisocyanat* in 200 ccm Benzol läßt man unter Rühren 9.2 g *Äthanol* in 23 ccm Benzol zutropfen. Durch Eiswasserkühlung wird die Reaktionstemperatur auf 35° gehalten. Das *Sulfourethan* scheidet sich als weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und aus *Äthanol* umkristallisiert wird; Schmp. 169°.

C₆H₁₂N₂O₆S (240.2) Ber. C 29.99 H 5.04 N 11.66 Gef. C 29.98 H 5.07 N 11.65

Polysulfourethan (VI): Zu einer Lösung von 5 g *Sulfuryl-diisocyanat* in 100 ccm Benzol werden unter Rühren bei Zimmertemperatur 10 ccm *Glykol* tropfenweise zugegeben. Es

⁵⁾ Vgl. auch R. APPEL und W. SENKPIEL, Chem. Ber. 91, 1195 [1958], vorstehend.

fällt sofort ein gallertartiger, schmieriger Niederschlag. Die benzolische Lösung wird abdekantiert und das Reaktionsprodukt mit Aceton ausgewaschen. Zur Reinigung wird die Substanz in Dimethylformamid gelöst und mit Aceton wieder ausgefällt. Nach Trocknen im Exsikkator über $CaCl_2$ Schmp. 169° .

Ammoniumsalz des Sulfurylbiurets (V): In eine Lösung von 15 g *Sulfuryl-diisocyanat* in 250 ccm Benzol wird unter Rühren ein langsamer Strom sorgfältig getrockneten *Ammoniaks* eingeleitet. Die Temperatur wird mit Eiswasser auf $35-40^\circ$ gehalten. Entwickelt eine herausgenommene Probe mit Wasser kein Kohlendioxyd mehr, ist die Reaktion beendet. Der weiße Niederschlag wird abgenutscht, er schmilzt nach dem Trocknen bei 195° . Das Produkt wird zur Reinigung in 50 ccm Wasser gelöst und unter Rühren bei Eis/Kochsalz-Kühlung mit Aceton ausgefällt. Das Reinigungsverfahren wird viermal wiederholt. Nadeln, Schmp. 212° . Das Diammoniumsalz enthält $1/2$ Mol. Kristallwasser, das beim Trocknen i. Vak. bei 80° über $CaCl_2$ abgegeben wird.

$C_2H_9N_5O_4S$ (199.2) Ber. C 12.06 H 4.53 N 35.15 NH_4 18.1 S 16.10
Gef. C 12.41 H 4.38 N 35.21 NH_4 17.8 S 16.15

Silbersalz des Sulfurylbiurets: Das Silbersalz fällt bei Zugabe von 10-proz. Silbernitratlösung zu einer wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes. Die Fällung wird nach Zugabe von 2 Tropfen verd. Ammoniakwasser vollständig. Das Silbersalz ist lichtempfindlich, es hält 3 Moll. Kristallwasser gebunden, die sich nur schwer entfernen lassen.

$Ag_2C_2HN_3O_4S \cdot 3H_2O$ (432.7) Ber. Ag 49.7 Gef. Ag 49.8

N,N'-Dimethyl-sulfurylbiuret: 7 g des *Silbersalzes* werden in 200 ccm Äther mit 2.5 ccm *Methyljodid* 15 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die äther. Lösung wird vom ausgeschiedenen Silberjodid und noch nicht umgesetzten Silbersalz abfiltriert und der Äther i. Vak. abgezogen. Der Rückstand (1 g) wird in Aceton aufgenommen. Beim Eindunsten scheiden sich blättchenförmige Kristalle aus, die nach erneuter Umkristallisation aus Aceton bei 194° schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Benzol, gut löslich in Aceton und Eisessig.

$C_4H_7N_3O_4S$ (193.2) Ber. C 24.9 H 3.6 N 21.7 S 16.6 Gef. C 25.4 H 3.5 N 21.1 S 16.4
Mol.-Gew. 191 (nach RAST in Campher)