

ROLF APPEL und GERHARD EISENHAUER

## Die Synthese des Imidobisschwefelsäurefluorids, $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$

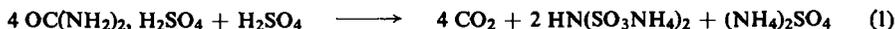
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 12. Juli 1961)

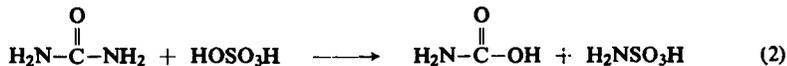
Als erstes Halogenid der Imidobisschwefelsäure wurde das Fluorid,  $\text{FSO}_2\text{-NH-SO}_2\text{F}$ , durch Umsetzung von Harnstoff mit Fluorsulfonsäure dargestellt. Es wurde zum Strukturbeweis mit Kaliumamid in Imidosulfamid übergeführt. Einige Eigenschaften der Substanz werden mitgeteilt.

Von der Imidobisschwefelsäure kennt man außer zahlreichen Salzen noch die Amide:  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ <sup>1)</sup> und  $\text{NH}_2\text{-SO}_2\text{-NH-SO}_3\text{H}$ , das letzte allerdings nur in Form seines Diammoniumsalses<sup>2)</sup>. Hingegen waren die freie Säure ebenso wie die Halogenide und Ester noch unbekannt. Nachdem uns kürzlich die Synthese des Amidoschwefelsäurefluorids gelungen war<sup>3,4)</sup>, haben wir weitere Versuche in Angriff genommen, um auch die Fluoride der anderen Ammoniumsulfonsäuren herzustellen. Über die erfolgreiche Synthese des Imidobisschwefelsäurefluorids sei hier berichtet.

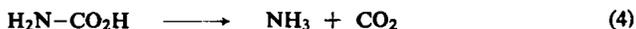
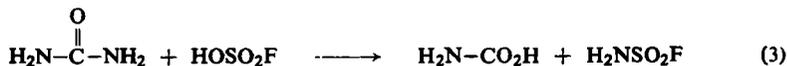
Nach P. BAUMGARTEN<sup>5)</sup> reagieren Harnstoff und Schwefelsäure beim Erhitzen gemäß folgendem Schema:



Neben Kohlendioxyd und Ammoniumsulfat entsteht als Hauptprodukt das Ammoniumsals der Imidobisschwefelsäure. Von BAUMGARTEN wurde angenommen, daß hierbei primär eine „Sulfolyse“ des Harnstoffes erfolgt, bei der die Amid-Gruppe des Harnstoffes gegen die Hydroxyl-Gruppe der Schwefelsäure ausgetauscht wird:



Wir fragten uns, ob die Reaktion zwischen dem Monofluorid der Schwefelsäure und Harnstoff einen ähnlichen Verlauf nimmt und primär das Amidoschwefelsäurefluorid entsteht:



Allerdings bestand keine Aussicht, das Amidoschwefelsäurefluorid selbst zu isolieren. Bekanntlich ist die freie Carbaminsäure unbeständig, bei ihrem Zerfall entsteht Kohlendioxyd und Ammoniak, das mit dem Amidoschwefelsäurefluorid sofort zu Sulfamid reagiert<sup>6)</sup>. Wir verwendeten daher gleich einen Überschuß an Fluorsulfon-

<sup>1)</sup> A. HANTZSCH und B. C. STUER, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1022 [1905].

<sup>2)</sup> R. APPEL, G. VOIGT und E. H. SADEK, Naturwissenschaften 43, 496 [1956].

<sup>3)</sup> R. APPEL und W. SENKPIEL, Angew. Chem. 70, 572 [1958]; vgl. auch H. JONAS und D. VOIGT, ebenda 70, 572 [1958].

<sup>4)</sup> R. APPEL und G. EISENHAUER, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>5)</sup> P. BAUMGARTEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1929 [1936].

<sup>6)</sup> W. SENKPIEL, Dissertat. Univ. Heidelberg 1959.

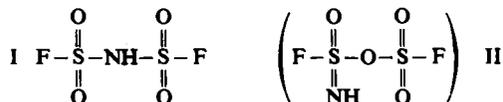
säure und erhofften uns hiervon zweierlei. Einmal sollte die Fluorsulfonsäure das Ammoniak binden, zum anderen konnte die Umsetzung unter diesen Bedingungen – entsprechend wie die Reaktion von Harnstoff mit überschüssiger Schwefelsäure – (vgl. Gl. (1)) – gleich zum Halogenid der Imidobisschwefelsäure führen:



Wir fanden, daß Harnstoff und Fluorsulfonsäure in der erwarteten Weise miteinander reagieren. Bezogen auf die umgesetzte Fluorsulfonsäure wurde dabei in 60-proz. Ausbeute eine Verbindung der geforderten Zusammensetzung  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  erhalten, deren Molekulargewichtsbestimmungen sowohl nach der kryoskopischen Methode in Benzol als auch nach der Dampfdichte-Methode die theoretischen Werte ergaben.

Neben Imidobisschwefelsäurefluorid, Kohlendioxyd, Ammoniumhydrogensulfat und Fluorwasserstoff werden bei der Reaktion noch Schwefeltrioxyd und andere noch nicht identifizierte Produkte gebildet. Daraus geht hervor, daß durch das Schema der Reaktionsgleichungen (3), (4) und (5) der tatsächliche Reaktionsverlauf noch nicht vollständig beschrieben wird. Mit der Aufklärung dieses komplizierten Reaktionsmechanismus sind wir z. Zt. noch beschäftigt.

Zum Beweis, daß der erhaltenen Verbindung tatsächlich die Struktur I des Imidobisschwefelsäurefluorids und nicht die unsymmetrische Struktur II zukommt, wurde das Fluorid in das Diamid,  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ , übergeführt.



Dabei zeigte sich, daß das Fluor sehr fest an Schwefel gebunden ist, so daß es weder mit gasförmigem noch mit flüssigem Ammoniak reagiert. Man erhielt unter diesen Bedingungen lediglich das Ammoniumsalz von I. Die Fluorsubstitution gelang erst mit Kaliumamid in flüssigem  $\text{NH}_3$  nach:



Das anfallende Kaliumsalz des Imidosulfamids wurde mit Silbernitrat zum Silbersalz  $\text{KN}(\text{SO}_2\text{NHAg})_2$  umgesetzt, aus dem durch Behandeln mit Salzsäure und einem sauren Ionenaustauscher das freie Imidosulfamid erhalten werden konnte. Es war mit einem Vergleichspräparat anderer Herkunft identisch, wodurch Struktur I bewiesen ist.

I siedet bei  $170^\circ/760$  Torr, als Schmelzpunkt wurde  $17^\circ$  gefunden. Das neue Säurefluorid löst sich in zahlreichen organischen Lösungsmitteln. Mit Wasser erfolgt nur langsam Hydrolyse, dabei entstehen über die Primärprodukte Fluorsulfonsäure und Amidoschwefelsäurefluorid als stabile Endprodukte Fluorwasserstoff, Schwefelsäure und Amidoschwefelsäure.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Forschungsbeihilfen, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für die Lieferung größerer Mengen Kaliumhydrogenfluorid und Oleum.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsmaterialien: *Fluorsulfonsäure* stellten wir durch Reaktion von Schwefeltrioxyd mit Kaliumhydrogenfluorid dar<sup>7)</sup>. Harnstoff, Ammoniak und Kalium waren Handelsware.

*Imidobisschwefelsäurefluorid (I)*: In einem 1-l-Kolben werden zu 60 g Harnstoff (1 Mol) tropfenweise 300 g *Fluorsulfonsäure* (3 Mol) gefügt. Dabei wird der Kolben zur Mäßigung der heftigen Reaktion von Zeit zu Zeit in ein Kältebad getaucht. Anschließend destilliert man das größtenteils flüssige Reaktionsgut bei ca. 1 Torr, wobei man wegen der gelegentlich sehr stürmischen CO<sub>2</sub>- und HF-Entwicklung auf weite Querschnitte der Destillierbrücke und der Kühlfallen achten muß. Man destilliert solange, bis keine Flüssigkeitstropfen mehr übergehen und im Destillationskolben nur noch ein trockener Salzrückstand verbleibt. Der Vorlagekolben enthält I neben Fluorsulfonsäure; in den mit CO<sub>2</sub>/Aceton und flüssiger Luft gekühlten Fällen haben sich Kohlendioxyd, Fluorwasserstoff und noch nicht näher untersuchte, leicht flüchtige Schwefel-Fluor-Verbindungen abgeschieden. Bei vier gleichen Ansätzen wurden auf diese Weise aus 1.2 kg Fluorsulfonsäure 661 g — noch viel fluorsulfonsäurehaltiges — Rohprodukt erhalten.

Die Fluorsulfonsäure wird durch sehr sorgfältige Vakuumdestillation (5–10 Torr) über eine Normag-Vigreux-Kolonnen (400 mm) bei einem eingestellten Rücklaufverhältnis von 1:50 abgetrennt. Dabei wird das Rohprodukt in 345 g Fluorsulfonsäure und 315 g analysereines I zerlegt (bezogen auf Gl. (5): 61% d. Th.). Sdp. 760 170°, Schmp. 17°,  $d_4^{20}$  1.892.

HNO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (181.1) Ber. H 0.56 N 7.7 S 35.2 F 21.1

Gef. H 0.7 N 7.6 S 35.2 F 20.9

Mol.-Gew. 182 (kryoskop. in Benzol),

182 (aus der Dampfdichte nach V. MEYER)

*Reaktion mit Ammoniak*: 5.3 g I ließ man langsam in flüss. Ammoniak eintropfen. Nach Verdampfen des Ammoniaks — die Reste wurden durch Erwärmen i. Vak. entfernt — hinterblieben 5.74 g eines farblosen Öles. Die Gewichtszunahme entsprach dabei gerade der Aufnahme von 1 Mol. NH<sub>3</sub>. Daß tatsächlich nur eine Ammoniumsalzbildung und keine Fluorsubstitution eingetreten war, zeigte sich daran, daß in der wäßrigen Lösung keine Fluorionen nachgewiesen werden konnten. Beim Ansäuern wird das Ion des Imidobisschwefelsäurefluorids dagegen an der NH-Brücke hydrolysiert. Hierbei entstehen primär Amidoschwefelsäurefluorid — das langsam in Amidoschwefelsäure und Fluorwasserstoff gespalten wird — und Fluorsulfonsäure, die fast quantitativ mit Nitron gefällt werden konnte (2.75 g FSO<sub>3</sub>H, Theorie: 2.93 g).

*Reaktion mit Kaliumamid*: Man bereitete sich aus 5.74 g Kalium und ca. 100 ccm flüss. Ammoniak eine Suspension von Kaliumamid, in die man 8.86 g I langsam eintropfen ließ. Nach Verdampfen des Ammoniaks — die Reste wurden i. Vak. bei 60° entfernt — blieben 16.1 g eines farblosen Produktes zurück. Man löste das Produkt in Wasser und füllte auf 500 ccm auf. Zu 250 ccm dieser Lösung gab man eine Lösung von 14 g Silbernitrat in wenig Wasser, worauf ein weißes Silbersalz ausfiel. Ausb. 8.6 g. Die Silberanalyse ergab 49.8% Ag, das *Mono-kalium-disilberimidosulfamid*, KN(SO<sub>2</sub>NHAg)<sub>2</sub>, erfordert 50.2% Ag.

Das Silbersalz wurde fein zerrieben, unter Kühlung mit 18.2 ccm 2*n* HCl versetzt und 1/2 Stde. geschüttelt. Anschließend filtrierte man vom Silberchlorid ab. Zur Entfernung des Kaliums wurde die Lösung über einen Ionenaustauscher (Dowex 50 W, Gegenion H<sup>+</sup>) laufen gelassen. Beim Eindampfen erhielt man 3 g *Imidosulfamid*, das, aus Essigester/Benzol umkristallisiert, bei 169° schmolz. Das Debyeogramm war mit dem eines Vergleichspräparates anderer Herkunft identisch.

<sup>7)</sup> G. BRAUER, Handbuch der Präparativen Anorgan. Chemie, S. 146, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1954.