

ROLF APPEL, MARGOT BECKE-GOEHRING, GERHARD EISENHAUER und JOSEF HARTENSTEIN

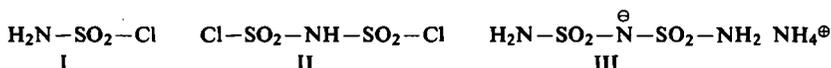
Imidobisschwefelsäurechlorid

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 4. August 1961)

Das Dichlorid der Imidobisschwefelsäure wird aus Harnstoff und Chlorschwefelsäure oder — mit besserer Ausbeute — aus dem Reaktionsprodukt von PCl_5 mit Amidoschwefelsäure und anschließender Umsetzung mit Chlorschwefelsäure hergestellt. Das Chlorid liefert bei der Hydrolyse in alkalischem Medium Imidobissulfat, bei der Ammonolyse entsteht das Ammoniumsalz des Imidosulfamids.

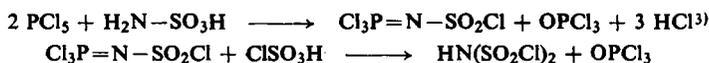
Von den Chloriden der Ammoniumsulfonsäuren kennt man bisher nur das Amidoschwefelsäurechlorid (I)¹⁾. Es gelang nun, auch das Chlorid der Imidobisschwefelsäure (II) herzustellen.



Man kann diese Substanz bei der Umsetzung von Harnstoff mit Chlorschwefelsäure nach

$$3 \text{ClSO}_3\text{H} + \text{OC}(\text{NH}_2)_2 \longrightarrow \text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2 + [\text{NH}_4][\text{HSO}_4] + \text{HCl} + \text{CO}_2^{2)}$$

erhalten. Oder man kann II aus Trichlorphosphazo-schwefelsäurechlorid und Chlorschwefelsäure herstellen und sich des folgenden Syntheseweges bedienen, der sehr glatt abläuft.



II ist kristallisiert und farblos, Schmp. 37°. Es läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren und löst sich in zahlreichen inerten organischen Lösungsmitteln wie z. B. in Benzol oder Nitrobenzol.

Zum Beweis für die Struktur kann die Hydrolyse und die Ammonolyse dienen. Mit Natronlauge entsteht aus II Imidosulfat, während sich in saurem Medium Amidoschwefelsäure und Schwefelsäure bilden. Mit wasserfreiem Ammoniak entsteht sehr glatt das Ammoniumsalz des Imidosulfamids (III).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Imidobisschwefelsäurechlorid (II)

1. (M. B.-G. u. J. H.) Trockne Amidoschwefelsäure und trocknes PCl_5 werden im Molverhältnis 1:2 innig vermischt. Man erhitzt das Gemisch anschließend auf einem siedenden

¹⁾ R. GRAF, Chem. Ber. **92**, 509 [1959]; vgl. a. R. APPEL und G. BERGER, ebenda **91**, 1339 [1958].

²⁾ Die entsprechende Umsetzung zwischen Harnstoff und Fluoroschwefelsäure verläuft sehr viel glatter als diese Reaktion. Vgl. R. APPEL und G. EISENHAUER, Chem. Ber. **95**, 246 [1962].

³⁾ Trichlorphosphazo-schwefelsäurechlorid ist so zuerst erhalten worden von A. V. KIRSANOV, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1950**, 426; C. A. **45**, 1503 [1951].

Wasserbad, nachdem man den Reaktionskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr versehen hat. Nach etwa 20 Min. setzt HCl-Entwicklung ein; nach etwa 35 Min. hat sich das Reaktionsgemisch verflüssigt. Die Gasentwicklung hält etwa 45 Min. an. Wenn kein HCl mehr entbunden wird, evakuiert man auf etwa 20 Torr und destilliert das entstandene OPCl_3 bei einer Badtemperatur von etwa 80° ab. Das zurückbleibende Öl, das im wesentlichen aus Trichlorphosphazo-schwefelsäurechlorid besteht, wird mit techn. *Chloroschwefelsäure* im Molverhältnis von etwa 1:1.1 vermischt. Man versieht den Reaktionskolben mit einer Kapillare, die das Einleiten von trockenem Stickstoff gestattet, und man verbindet den aufgesetzten Rückflußkühler über ein Trockenrohr mit einer Wasserstrahlpumpe. Unter Evakuieren und langsamem Durchsaugen von Stickstoff erhitzt man dann etwa 8 Stdn. auf 80° . Anschließend destilliert man die nicht umgesetzte Chloroschwefelsäure im Wasserstrahlvakuum ab. Die Badtemperatur wird dabei bis auf etwa 120° gesteigert. Nun evakuiert man auf etwa 0.03 Torr und destilliert das Produkt II bei einer Badtemperatur von $80-120^\circ$. Ausb. etwa 80% d. Th., Schmp. 37° , Sdp.₄ 115° , Sdp._{0.03} 55° , n_D^{25} 1.4948.

$\text{HNO}_4\text{S}_2\text{Cl}_2$ (214.0) Ber. H 0.47 N 6.54 S 29.95 Cl 33.12

Gef. H 0.6 N 6.56 S 30.1 Cl 33.4

Mol.-Gew. 210 (kryoskop. in Nitrobenzol)

2. (R. A. u. G. E.) Zu 1 Mol *Harnstoff* (60 g) läßt man unter Kühlung 3 Mol (348 g) *Chloroschwefelsäure* tropfen. Es entsteht eine durch Cl_2 grün gefärbte Lösung, aus der sich nach einiger Zeit ein farbloses Festprodukt abscheidet. Das Reaktionsgemisch wird dann ohne Abtrennung des Niederschlages bei 1–2 Torr destilliert. Wegen der hierbei stattfindenden stürmischen CO_2 - und HCl-Entwicklung ist auf weite Querschnitte der Destillationsapparatur zu achten. Der feste Rückstand (138 g) besteht aus den Ammoniumsalzen von Schwefel-, Chloroschwefel- und Amidoschwefelsäure. Das Destillat enthält neben *Imidobisschwefelsäurechlorid* vor allem Sulfurylchlorid, Disulfurylchlorid und Chloroschwefelsäure. Zur weiteren Aufbereitung wird das Destillat im Ölpumpenvakuum nochmals destilliert. Die leichter flüchtigen Anteile können mit flüssiger Luft ausgefroren werden. Man erhält 78 g Destillat, das frei von O_2SCl_2 ist, aber immer noch große Mengen Chloroschwefelsäure und Disulfurylchlorid enthält. Die Destillate von drei Ansätzen werden nochmals rektifiziert. Nachdem zuerst Disulfurylchlorid und Chloroschwefelsäure abdestillieren, gehen bei $115^\circ/4$ Torr 14 g der Verbindung II über. Aus den leichtflüchtigen Teilen, die in den Kältefallen ausgefroren werden, kann man noch 13 g II gewinnen. Ausb., bezogen auf den eingesetzten Harnstoff, etwa 4% d. Th., Schmp. 37° .

$\text{HNO}_4\text{S}_2\text{Cl}_2$ (214.0) Ber. H 0.47 N 6.54 S 29.95 Cl 33.12

Gef. H 0.85 N 6.34 S 29.7 Cl 33.1

Mol.-Gew. 210 (kryoskop. in Benzol)

Hydrolyse: Läßt man II an der Luft stehen, so bildet sich ein weißer Festkörper, der durch Debyeogramm als *Amidoschwefelsäure* identifiziert werden kann. Löst man die Substanz in Kalilauge, so läßt sich chromatographisch *Imidosulfat* (R_F 0.18)⁴⁾ nachweisen.

Ammonolyse: Die Lösung von 10 g II in 25 ccm Benzol gibt man tropfenweise zu verflüssigtem Ammoniak. Nach Entfernen des überschüss. NH_3 i. Vak. wiegt das trockene Reaktionsprodukt 14.4 g, was einer Aufnahme von 5.4 Mol NH_3 pro Mol II entspricht. Man löst das Produkt in 500 ccm Wasser und läßt die Hälfte der Lösung über einen sauren Ionenaustauscher (Dowex 50W, Gegenion H^\oplus) laufen. Nach Auswaschen der Säule wird die Lösung bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt. Es bleiben 4.1 g (100% d. Th.) *Imidosulfamid* (Schmp. 169°) zurück.

4) H.-A. LEHMANN und G. KEMPE, Chem. Techn. 9, 719 [1957].