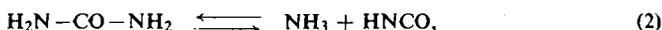


Durch die bequeme Zugänglichkeit von I läßt sich III — ebenso wie bei der Darstellung aus Trichlorphosphazo-schwefelsäurechlorid und Chloroschwefelsäure — leicht in 100-g-Mengen gewinnen. Das Verfahren ist dann zu empfehlen, wenn Chlorcyan in Stahlflaschen zur Verfügung steht.

Die Auffindung des Zwischenproduktes I bei der Reaktion von Harnstoff mit II erlaubt nun auch eine Deutung derjenigen Reaktion des Harnstoffes, die zu III führt und die früher in Anlehnung an eine Untersuchung P. BAUMGARTENS⁴⁾ formal als Harnstoffsulfolyse bezeichnet wurde.

Bekanntlich entsteht beim Erhitzen von Harnstoff Cyanursäure. Die Reaktion wird auf eine intermediäre Bildung von Isocyanensäure zurückgeführt:



die sich bei erhöhter Temperatur zur Cyanursäure trimerisiert. Es ist wahrscheinlich, daß die gleiche Reaktion auch beim Erhitzen mit II abläuft, zumal das entstehende Ammoniak durch Salzbildung gebunden wird *):



Auf diese Weise entsteht Isocyanensäure, die mit II unter Sulfonierung zu I weiterreagiert:



Schwefelsäure und Ammonium-chlorosulfat liefern Chloroschwefelsäure und Ammoniumhydrogensulfat:



Die Bruttogleichung für die zum Imidobisschwefelsäurechlorid führende Reaktion des Harnstoffes ergibt sich somit durch Addition der Teilgleichungen (1), (3), (4) und (5), sie lautet, wie bereits früher angegeben:



Neben der Bildung von Chlorsulfonylisocyanat spielen sich zwischen Harnstoff und Chloroschwefelsäure noch weitere Reaktionen ab, in deren Verlauf elementares Chlor, Sulfurylchlorid, Disulfurylchlorid, Amidoschwefelsäure und Harnstoffsulfonsäuren gebildet werden. Diese Reaktionen sind auch die Ursache für die schlechte Ausbeute bei der Synthese des Imidobisschwefelsäurechlorids aus Harnstoff und Chloroschwefelsäure.

Die Untersuchungen werden besonders im Hinblick auf die Reaktionen von Carbimiden nichtmetallischer Elemente mit Sauerstoffsäuren fortgesetzt.

Die Arbeit wurde durch Forschungsbeihilfen der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und des FONDS DER CHEMIE gefördert. Der Firma DEGUSSA danken wir für die kostenlose Überlassung einer Stahlflasche mit Chlorcyan.

*) Die Vermutung, daß Harnstoff mit Schwefelsäure unter Ammoniakabspaltung und Bildung von Isocyanensäure reagiert, wurde zuerst von M. LINHARD, Liebigs Ann. Chem. 535, 277 [1938], ausgesprochen.

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1929 [1936].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsmaterialien: Käufliche Chloroschwefelsäure (II) wurde einmal destilliert, Harnstoff war Handelsware. Größere Mengen Chlorsulfonylisocyanat (I) wurden nach GRAF³⁾ dargestellt.

Chlorsulfonylisocyanat aus Harnstoff und Chloroschwefelsäure: Zu 69 g Harnstoff ließ man unter Kühlung und Umschütteln 267 g II tropfen. Das Reaktionsgemisch wurde — wie früher ausführlich beschrieben²⁾ — durch Vakuumdestillation aufgearbeitet. Bei der fraktionierten Destillation der in der Kältefalle ausgefrorenen leichtflüchtigen Anteile konnten 14.3 g analysenreines I (Sdp. 106—107°/760 Torr) erhalten werden.

CClNO₃S (141.5) Ber. C 8.48 Cl 25.06 N 9.89 S 22.65
Gef. C 8.55 Cl 25.81 N 10.05 S 22.88

Imidobisschwefelsäurechlorid aus Chlorsulfonylisocyanat und Chloroschwefelsäure: In einem mit Rückflußkühler, Thermometer und Gasableitungsrohr versehenen 1-l-Zweihalskolben wird ein Gemisch von 202 g II und 166 g I zum gelinden Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur 160°). Zur Kontrolle des bei der Reaktion entbundenen Kohlendioxyds wird das Gasableitungsrohr mit einer mit Bariumhydroxyd gefüllten Waschflasche verbunden. Die CO₂-Abspaltung erfolgt nur sehr langsam und erfordert viele Stunden. Sobald die Rückflußtemperatur, die zunächst von 110 auf 140° steigt, wieder abfällt, ist die Reaktion beendet. Aus dem Gasableitungsrohr darf nun kein CO₂ mehr entweichen. Der Kolben enthält schon ziemlich reines Imidobisschwefelsäurechlorid, das in einem Kältebad von —30° erstarrt. Das Rohprodukt wird i. Vak. destilliert, Sdp. 107—108°/2—3 Torr. Ausb. 214 g (70% d. Th.). Die Substanz ist mit der auf anderem Wege hergestellten identisch.

Bemerkenswert ist das Siedeverhalten von III bei Normaldruck. Im Gegensatz zum Imidobisschwefelsäurefluorid, das bei 760 Torr unzersetzt destillierbar ist, zersetzt sich das Chlorid vollständig. Dabei beobachtet man an den überhitzten Stellen an der Flüssigkeitsoberfläche kurz aufleuchtende blaue Flammerscheinungen, gleichzeitig ist der Geruch von Schwefeldichlorid wahrnehmbar.