

ROLF APPEL und GERHARD EISENHAUER

Einfache Darstellung von Anhydriden der Halogenschwefelsäuren und der Dichlorophosphorsäure

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 17. Januar 1962)

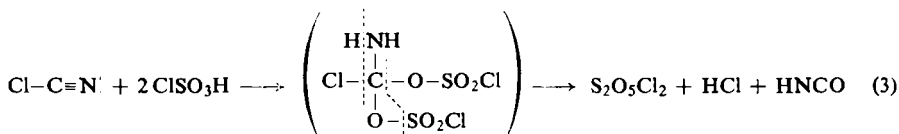
Halogenschwefelsäuren und Dichlorophosphorsäure lassen sich mit Hilfe von Chlorcyan in ihre Anhydride überführen. Die Reaktion ist zur präparativen Darstellung von $S_2O_5Cl_2$, $S_2O_5F_2$ und $P_2O_3Cl_4$ geeignet.

Chlorsulfonylisocyanat, $ClSO_2NCO$, wird nach R. GRAF durch Umsetzung von Chlorcyan mit Schwefeltrioxid erhalten¹⁾. Da man Schwefeltrioxid im Laboratorium in der Regel erst durch Destillation von Oleum gewinnt, wurde versucht, die Synthese des $ClSO_2NCO$ in einem Arbeitsgang durchzuführen, indem man gasförmiges Chlorcyan in erhitzte Chloroschwefelsäure einleitete. Es war nicht ausgeschlossen, daß Chloroschwefelsäure unter Umkehr der Bildungsreaktion in HCl und SO_3 dissoziiert, dessen weitere Reaktion mit Chlorcyan zum Chlorsulfonylisocyanat führen konnte:



Die Reaktion verläuft jedoch anders. Neben Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff wird viel Disulfurylchlorid, $S_2O_5Cl_2$, gebildet. Außerdem bleibt nach der Destillation noch ein polymeres Produkt zurück, das qualitativ die Eigenschaften eines polymeren Sulfoharnstoffes zeigt. Arbeitet man zwischen $20-50^\circ$, so entweichen weniger gasförmige Anteile. Neben Disulfurylchlorid entsteht eine kristallisierte Substanz noch unbekannter Struktur; der gleiche Stoff wurde auch bei der Einwirkung von Chloroschwefelsäure auf Isocyansäure erhalten.

Wir nehmen an, daß sich bei dieser Reaktion Chloroschwefelsäure an die Nitrilgruppe addiert:



Das angenommene Zwischenprodukt ist nicht beständig, es zerfällt in Disulfurylchlorid, Chlorwasserstoff und Isocyansäure, die nach verschiedenen Richtungen weiterreagiert. Nur zu einem geringen Teil wird Isocyansäure zum Chlorsulfonylisocyanat sulfoniert, das — wie vorstehend beschrieben²⁾ — mit überschüssiger Chloroschwefelsäure unter Decarboxylierung reagiert.

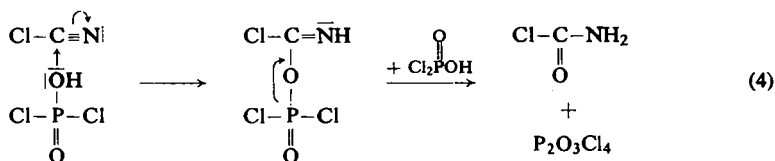
¹⁾ Chem. Ber. **89**, 1071 [1956].

²⁾ R. APPEL und G. EISENHAUER, Chem. Ber. **95**, 1753 [1962], vorstehend.

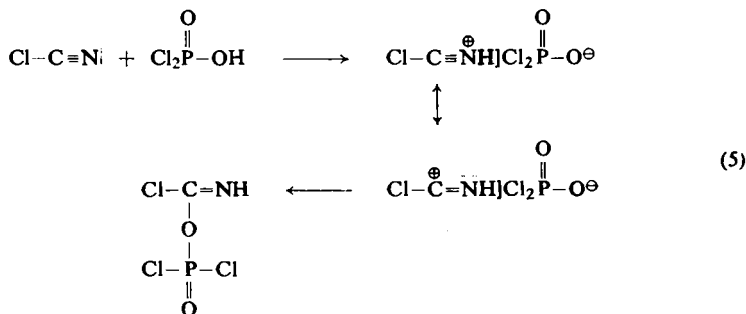
Fluorosphwefelsäure und Dichlorophosphorsäure verhalten sich gegenüber Chlorcyan sehr ähnlich. Aus Fluorosphwefelsäure erhält man in guter Ausbeute Disulfurylfluorid, $S_2O_5F_2$, das erstmalig von E. HAYEK und Mitarbb. aus Arsenpentoxyd und Fluorosphwefelsäure sowie aus Schwefeltrioxid und Antimonpentafluorid dargestellt wurde^{3,4)}.

Die Einwirkung von Chlorcyan auf erhitzte Dichlorophosphorsäure liefert Diphosphorylchlorid, $P_2O_3Cl_4$ ⁵⁻¹¹⁾, in Ausbeuten zwischen 20 und 50%. Ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens ist die große Reinheit des anfallenden Dichlorophosphorsäureanhydrids. Nach einmaliger Destillation ist es analysenrein und kristallisiert beim Abkühlen auf -50° . Als Schmp. wurde — wie von GRUNZE¹⁰⁾ angegeben — -16.5° gefunden.

Die beschriebene Synthese des Dichlorophosphorsäureanhydrids erinnert an die Pyrophosphatsynthese aus Monoesterphosphaten und Trichloracetonitril nach F. CRAMER¹²⁾. Ob bei der von uns beobachteten Reaktion des Chlorcyans primär ebenfalls ein nucleophiler Angriff am C-Atom der Nitrilgruppe im Sinne von Gl. (4) erfolgt — wie dieses für die Pyrophosphatbildung nach der Trichloracetonitrilmethode nachgewiesen wurde —, erscheint bei der erheblichen Säurestärke der Halogenoschwefelsäuren und der Dichlorophosphorsäure fraglich.



Wahrscheinlicher ist die primäre Anlagerung des Protons zu einem Nitriliumkation, an dessen C-Atom sich darauf das Anion addiert:



3) E. HAYEK und W. KOLLER, *Mh. Chem.* **82**, 942 [1951].

4) E. HAYEK, A. AIGNESBERGER und A. ENGELBRECHT, *Mh. Chem.* **86**, 735 [1955].

5) A. GEUTHER und A. MICHAELIS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **4**, 766 [1871].

6) A. BESSON, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **124**, 1099 [1897].

7) M. VISCONTINI und K. EHRHARDT, *Bericht über das IUPAC-Colloquium Münster, Sept. 1954*, S. 232 (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.).

8) R. KLEMENT und K. H. WOLF, *Z. anorg. allg. Chem.* **282**, 149 [1955].

9) M. BECKE-GOEHRING und J. SAMBETH, *Angew. Chem.* **69**, 640 [1957].

10) H. GRUNZE, *Z. anorg. allg. Chem.* **296**, 63 [1958].

11) E. FLUCK, *Angew. Chem.* **72**, 752 [1960].

12) F. CRAMER und G. WEIMANN, *Chem. Ber.* **94**, 996 [1961].

Die Arbeit wurde von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE gefördert. Der Firma DEGUSSA, Frankfurt a. M., danken wir für die kostenlose Überlassung einer Stahlflasche mit Chlorcyan.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsmaterialien: Chloroschwefelsäure war destillierte Handelsware; Fluoroschwefelsäure stellten wir aus Schwefeltrioxid und Kaliumhydrogenfluorid her. Dichlorophosphorsäure wurde nach einem Verfahren von I. R. VAN WAZER und E. FLUCK¹³⁾ durch Erhitzen von kristallisierter Orthophosphorsäure mit Phosphoroxyltrichlorid im Bombenrohr gewonnen. Chlorcyan entnahm man einer Stahlflasche.

Disulfurylchlorid: In einem mit Gasableitungsrohr, Rückflußkühler und Thermometer versehenen 1-/Dreihalskolben wird ein Mol gasförmiges Chlorcyan in 2 Mole vorgelegte Chloroschwefelsäure eingeleitet. Dabei erwärmt sich der Kolbeninhalt; die Temperatur des Reaktionsgutes wird durch Außenkühlung auf 50° gehalten. Nach beendeter Reaktion bilden sich beim Abkühlen zwei Flüssigkeitsschichten, die getrennt werden. Die leicht bewegliche Flüssigkeit ist schon ziemlich reines Disulfurylchlorid. Es wird durch Destillation bei Normaldruck gereinigt, Sdp. 153–154°. Ausb. 140 g.

Die vom Disulfurylchlorid abgetrennte viskose Flüssigkeit (ca. 145 g) kristallisiert nach einiger Zeit. Die gut ausgebildeten Kristalle sind extrem feuchtigkeitsempfindlich, sie spalten bereits bei der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff ab. Die quantitative Analyse ergab C 10.58 H 1.6 N 12.24 S 14.63 Cl 28.2. Die gleiche Substanz wurde auch bei der Reaktion von Chloroschwefelsäure mit Isocyanensäure erhalten, jedoch ist die Struktur dieser Verbindung noch nicht bekannt.

Disulfurylfluorid: Als Reaktionsgefäß dient ein mit Gaseinleitungsrohr versehener 1-/Zweihalskolben, dessen anderer Stutzen mit einem Rückflußkühler versehen ist, an den sich eine Destillierbrücke anschließt. Als Vorlage dient eine mit CO₂/Methanol gekühlte Falle. Im Kolben befinden sich 300 g Fluoroschwefelsäure, der eine Spatelspitze AlCl₃ zugesetzt wird. Man erhitzt den Ansatz auf 100–110° und leitet aus der Stahlflasche so lange einen langsamen Strom Chlorcyan ein, bis nur noch eine zähe Masse vorhanden ist. Die Reaktion setzt sofort ein, dabei wird das Disulfurylfluorid laufend abdestilliert. Das Rohprodukt wird destilliert. Das Destillat wäscht man anschließend zur Entfernung einer kleinen Menge Fluorsulfonylisocyanat mit 96-proz. Schwefelsäure. Die nochmalige Destillation liefert etwa 200 g Disulfurylfluorid vom Sdp. 51°/760 Torr.

Dichlorophosphorsäure-anhydrid: In einem mit Intensivkühler versehenen 250-ccm-Zweihalskolben gibt man zu 27 g Dichlorophosphorsäure Chlorcyan im Überschuß und erwärmt vorsichtig, so daß das Chlorcyan ins Sieden gerät¹⁴⁾. Es wird an dem mit Methanol auf –15° gekühlten Intensivkühler größtenteils wieder kondensiert. Nach 2–3 Stdn. wird unterbrochen und das Reaktionsprodukt durch Destillation aufgearbeitet. Dabei gehen zunächst Chlorcyan und wenig von der Darstellung der Dichlorophosphorsäure herrührendes Phosphoroxyltrichlorid über. Das darauf folgende Dichlorophosphorsäure-anhydrid siedet bei 90°/12 Torr. Ausb. 13.2 g (53% d. Th.). Die Ausbeuten schwanken bei mehreren Versuchen zwischen 20–53%. Sie sind stark abhängig von der Reinheit der verwendeten Dichlorophosphorsäure.

P₂O₃Cl₄ (251.8) Ber. P 24.61 Cl 56.33 Gef. P 24.41 Cl 56.32

¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. **81**, 6360 [1959].

¹⁴⁾ Die niedere Reaktionstemperatur bei diesem Versuch wurde gewählt, um die von GRUNZE beobachtete thermische Anhydrierung der Dichlorophosphorsäure auszuschließen, siehe hierzu H. GRUNZE, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 152 [1959].