

ROLF APPEL und HORAND RITTERSBACHER

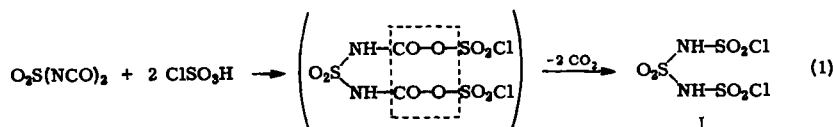
## Über die Reaktion von Sulfuryl-di-isocyanat mit Halogen-schwefelsäuren. Ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Fluor-sulfonylisocyanat und Imido-bis-schwefelsäurefluorid

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg  
und dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

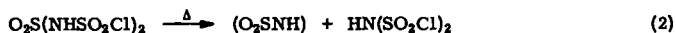
(Eingegangen am 21. Oktober 1963)

Primär reagiert Sulfuryl-di-isocyanat mit Halogenoschwefelsäuren unter Austausch eines Isocyanatrestes gegen Halogen. Das gebildete Halogensulfonylisocyanat setzt sich anschließend mit Halogenoschwefelsäure unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zum Imido-bis-schwefelsäurehalogenid um.

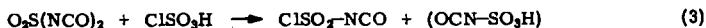
Die Einwirkung von Chlorschwefelsäure auf Chlorsulfonylisocyanat führt über die primäre Addition der Halogenoschwefelsäure an die Isocyanatgruppe und anschließende Decarboxylierung glatt zum Imido-bis-schwefelsäurechlorid<sup>1)</sup>. Aus Sulfuryl-di-isocyanat und Chlorschwefelsäure sollte bei entsprechendem Reaktionsverlauf das bisher unbekannte Sulfamid-bis-schwefelsäurechlorid I entstehen, das uns als Ausgangsmaterial für die Synthese höherer definierter Polysulfimid-amide von Interesse erschien:



Beim Erhitzen von Sulfuryl-di-isocyanat mit Chlorschwefelsäure im Molverhältnis 1:2 spaltet sich Kohlendioxid ab; anstelle von I wurde bei der Aufarbeitung durch Destillation jedoch Imido-bis-schwefelsäurechlorid,  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ , erhalten. Die Bildung von Imido-bis-schwefelsäurechlorid durch Zersetzung von vielleicht primär entstandenem Sulfamid-bis-schwefelsäurechlorid nach Gl. (2) konnte ausgeschlossen werden, da sich Sulfimid,  $(\text{O}_2\text{SNH})$ , nicht nachweisen ließ und der polymere Reaktionsrückstand stets beträchtliche Mengen Kohlenstoff enthielt.



Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs führten Versuche, bei denen man in siedendes Sulfuryl-di-isocyanat Chlorschwefelsäure eintropfen ließ, wobei geringe Mengen leichter flüchtigen Chlorsulfonylisocyanats<sup>2)</sup> abdestillierten. Offensichtlich wird schon vor der Decarboxylierung ein Isocyanatrest gegen Chlor ausgetauscht, neben Chlorsulfonylisocyanat entsteht dabei die unbeständige Isocyanatoschwefelsäure, die sich zu einem festen Sulfoharnstoff polymerisiert:



1) R. APPEL und G. EISENHAUER, Chem. Ber. 95, 1753 [1962].

2) R. GRAF, Chem. Ber. 89, 1071 [1956].

Da, wie bereits früher gezeigt werden konnte<sup>1)</sup>, Chlorsulfonylisocyanat und Chlorschwefelsäure unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung Imido-bis-schwefelsäurechlorid liefern, wird somit verständlich, warum bei der Einwirkung von 2 Mol Chlorschwefelsäure auf 1 Mol Sulfuryl-di-isocyanat hauptsächlich Imido-bis-schwefelsäurechlorid entsteht.

Der Austausch einer Isocyanatgruppe gegen das Halogen der Halogenoschwefelsäure erfolgt besonders glatt bei der Umsetzung von Sulfuryl-di-isocyanat mit Fluorschwefelsäure:

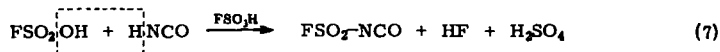
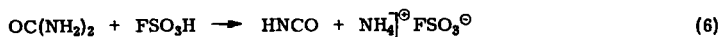


Fluorsulfonylisocyanat ist leicht flüchtig. Durch laufendes Abdestillieren aus dem Reaktionsgemisch ist es in über 80-proz. Ausbeute erhältlich, so daß sich dieses Verfahren für die präparative Herstellung von Fluorsulfonylisocyanat eignet.  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  ist wesentlich schwerer zugänglich als  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$ , es wurde erstmals von H. JONAS und D. VOIGT<sup>3)</sup> durch Behandeln von Chlorsulfonylisocyanat mit Natriumfluorid erhalten.

Wird das Fluorsulfonylisocyanat nicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt, so reagiert es mit Fluorschwefelsäure zum Imido-bis-schwefelsäurefluorid (Gl. 5), das erstmals aus der Reaktion von Harnstoff mit Fluorschwefelsäure isoliert wurde<sup>4)</sup>.



Unsere Befunde sprechen dafür, daß der Reaktionsablauf bei der Einwirkung von Fluorschwefelsäure auf Harnstoff der gleiche ist wie bei der entsprechenden Reaktion des Harnstoffs mit Chlorschwefelsäure<sup>1)</sup>. Zunächst dürfte Harnstoff mit Fluorschwefelsäure unter Ammoniakabspaltung und Bildung von Isocyansäure reagieren:



Aus Isocyansäure und Fluorschwefelsäure entsteht gemäß Gl. (7) Fluorsulfonylisocyanat, das darauf nach Gl. (5) weiterreagiert.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem LANDESGEWERBEAMT BADEN-WÜRTTEMBERG danken wir für die Förderung dieser Untersuchung durch Sachbeihilfen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Ausgangsmaterialien:* Käufliche Chlorschwefelsäure wurde 1mal destilliert, Fluorschwefelsäure stellten wir nach J. MEYER<sup>5)</sup> aus  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  her. Sulfuryl-di-isocyanat wurde in Anlehnung an eine Patentvorschrift aus Bromcyan und Schwefeltrioxid gewonnen<sup>6)</sup>.

*Reaktion von Sulfuryl-di-isocyanat mit Chlorschwefelsäure (Molverhältnis 1:2):* In einem 100-ccm-Kolben wurden 14.8 g (0.1 Mol) Sulfuryl-di-isocyanat mit 23.3 g (0.2 Mol) Chlor-

<sup>3)</sup> Angew. Chem. **70**, 572 [1958].

<sup>4)</sup> R. APPEL und G. EISENHÄUER, Chem. Ber. **95**, 246 [1962].

<sup>5)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **206**, 25 [1932].

<sup>6)</sup> FARBERWERKE HOECHST A. G. (Erf. R. GRAF), Dtsch. Bundes-Pat. 940351; C. **1956**, 13555.

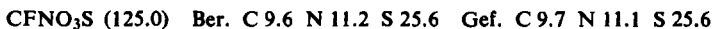
schwefelsäure bei 150–160° Badtemperatur unter Rückfluß gekocht. Die Reaktion war beendet, als durch eine an den Rückflußkühler angeschlossene, mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche kein  $CO_2$  mehr entwich. Bei der Vakuumdestillation gingen zwischen 75 und 78°/0.1–1 Torr 17.0 g *Imido-bis-schwefelsäurechlorid* über, das in der Vorlage erstarrte (Schmp. 37°). Ausb. 80% d. Th., bez. auf die Gl.



Als Destillationsrückstand verblieb eine glasartige Masse, die sich nur langsam in Wasser löste und beim Ansäuern Kohlendioxid entwickelte.

*Nachweis von Chlorsulfonylisocyanat bei der Reaktion von Sulfuryl-di-isocyanat mit Chlorschwefelsäure:* In einem mit Tropftrichter und Destillierbrücke versehenen Zweihalskolben wurde zu eben siedendem Sulfuryl-di-isocyanat Chlorschwefelsäure in kleinen Anteilen gegeben. Die Temperatur hielt man so, daß keine wesentliche Destillation erfolgte. Einige Min. nach jeder Zugabe wurde die Apparatur zeitweilig schwach evakuiert, wobei eine farblose Flüssigkeit in die Vorlage destillierte. Die Fraktionierung dieses Destillats über eine Widmer-Kolonne lieferte wenige ccm einer bei 105° siedenden Flüssigkeit. Sie wurde durch Analyse und Bestimmung des Mol.-Gewichts als *Chlorsulfonylisocyanat* identifiziert. Destillation des im Reaktionskolben verbliebenen Gemisches ergab hauptsächlich *Imido-bis-schwefelsäurechlorid*.

*Fluorsulfonylisocyanat aus Sulfuryl-di-isocyanat und Fluoroschwefelsäure:* In einem mit Tropftrichter und Destillierbrücke versehenen Zweihalskolben wurden 74 g (0.5 Mol) Sulfuryl-di-isocyanat innerhalb von 3 Stdn. teilweise mit 50 g (0.5 Mol) Fluoroschwefelsäure versetzt (Badtemperatur 140–150°). Mit jeder erneuten Zugabe wurde gewartet, bis das gebildete Fluorsulfonylisocyanat abdestilliert war. Nach Reaktionsende befand sich im Destillationskolben ein fester, farbloser Rückstand, die mit Eiswasser gekühlte Vorlage enthielt 53 g (85% d. Th.) *Fluorsulfonylisocyanat*, das mit wenig  $SO_3$  verunreinigt war. Zur Abtrennung des Schwefeltrioxids wurde das Rohprodukt sorgfältig über eine 80 cm lange Normag-Kolonne destilliert (Rücklaufverhältnis 1:50), Sdp.<sub>760</sub> 61.5°.



*Reaktion von Sulfuryl-di-isocyanat mit Fluoroschwefelsäure (Molverhältnis 1:2):* 14.8 g (0.1 Mol) Sulfuryl-di-isocyanat und 20.0 g (0.2 Mol) Fluoroschwefelsäure wurden unter Rückfluß gekocht (Badtemperatur 160–165°). Nach 48 Stdn. war die  $CO_2$ -Abspaltung beendet. Das gebildete *Imido-bis-schwefelsäurefluorid* wurde i. Vak. aus dem Reaktionsprodukt abdestilliert. Ausb. 12.6 g (70% d. Th.), Sdp.<sub>760</sub> 170°.

*Reaktion von Fluorsulfonylisocyanat mit Fluoroschwefelsäure:* In einem mit Rückflußkühler versehenen 50-ccm-Kolben wurden 12.5 g (0.1 Mol) Fluorsulfonylisocyanat und 10.0 g (0.1 Mol) Fluoroschwefelsäure so lange gekocht, bis durch eine an den Kühler angeschlossene Waschflasche, die mit konz. Schwefelsäure gefüllt war, kein  $CO_2$  mehr entwich. Um eine zu starke Entmischung der Reaktionskomponenten infolge der sehr unterschiedlichen Sdpp. zu vermeiden, wurde die Umsetzung bei mittlerer Temperatur (Ölbad 120°) ausgeführt. Außerdem war der Reaktionskolben zur Hälfte mit Raschig-Ringen gefüllt. Nach 150 Stdn. hatte die  $CO_2$ -Entwicklung aufgehört; das *Imido-bis-schwefelsäurefluorid* wurde i. Vak. aus dem Reaktionskolben abdestilliert. Ausb. 14.1 g (78% d. Th.).