

Darstellung und Eigenschaften von Carbonylisocyanat

(Beiträge zur Chemie der Kohlensäurederivate; 2. Mitt.)

Von

E. Nachbaur*

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

(Eingegangen am 27. Dezember 1965)

Es wird über die erstmalige Darstellung von Carbonylisocyanat, $\text{CO}(\text{NCO})_2$, durch thermische Zersetzung von Trichlorisocyanursäure berichtet; einige physikalische Eigenschaften der neuen Verbindung werden mitgeteilt. Ihre Reaktionen mit Alkali, Wasser, Ammoniak und Äthanol wurden untersucht. Durch Reaktion mit Wasser im Verhältnis 1:1 wurde 2,4,6-Trioxo-tetrahydro-1,3,5-oxadiazin bzw. Carbonyldicarbamidsäureanhydrid als neue Verbindung erhalten.

Carbonyl isocyanate has been prepared the first time by thermolysis of trichlorisocyanuric acid and some of its physical properties have been determined. Its reactions with alkali, water, ammonia and ethanol have been investigated. By reaction with equimolar amounts of water the novel compound 2,4,6-trioxo-tetrahydro 1,3,5-oxadiazine (carbonyl-dicarbamic acid anhydride) was obtained.

Von den zu erwartenden Pseudohalogeniden der Kohlensäure wurden in der Literatur erst zwei beschrieben, u. zw. das Carbonylcyanid bzw. Mesoxalsäurenitril, $\text{CO}(\text{CN})_2$ ¹ sowie das gemischte Pseudohalogenid Carbonylazid-isocyanat, $\text{N}_3\text{—CO—NCO}$ ², welches nur in Lösung und nicht in Reinsubstanz gewonnen werden konnte.

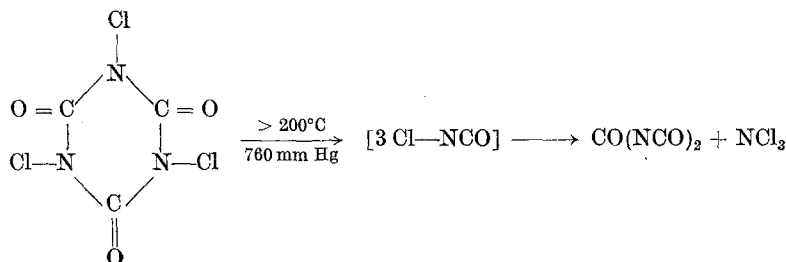
Die Darstellung von Carbonylisocyanat, $\text{CO}(\text{NCO})_2$, als nunmehr drittem Kohlensäure-pseudohalogenid gelang in guter Ausbeute durch

* Auszugsweise vorgetragen auf der Vortragstagung des VOeCh. am 28. 9. 1965 in Graz.

¹ R. Malachowski, L. Jurkiewicz und J. Wojtowicz, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1012 (1937).

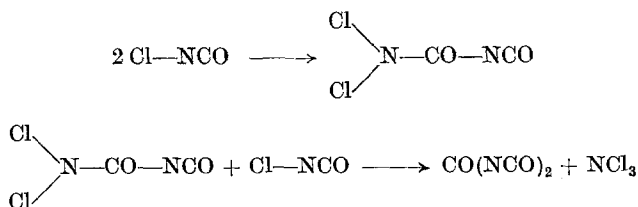
² H. Roesky und O. Glemser, Chem. Ber. **97**, 1710 (1964).

thermische Zersetzung von Trichlorisocyanursäure bei Atmosphärendruck und Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes (200° C) der Verbindung als Ergebnis einer genaueren Untersuchung des thermischen Verhaltens von Trichlorisocyanursäure³. Als Nebenprodukte dieser Thermolyse entstehen Chlorstickstoff sowie geringe Mengen von Chlor und Kohlendioxid, welche UV- bzw. IR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden konnten.



Die Annahme, daß diese Reaktion keinen unmittelbaren Zerfall des Ringes zu Carbonylisocyanat und Chlorstickstoff darstellt, sondern über Chlorisocyanat als Zwischenprodukt verläuft, wird vor allem durch zwei Tatsachen gestützt: Erstens läßt sich, wie schon mitgeteilt, bei Drucken ≤ 1 mm Hg in praktisch quantitativer Ausbeute Chlorisocyanat³ in Substanz isolieren und zweitens treten bei der thermischen Zersetzung von Chlorisocyanat durch Anwärmen auf 0° C neben chlorhaltigen Polymeren auch immer beträchtliche Mengen NCl_3 auf.

Die Weiterreaktion des intermediär entstehenden Chlorisocyanates mit sich selbst zu Carbonylisocyanat und Chlorstickstoff muß wohl ebenfalls als zweistufige Reaktion angesehen werden, wobei in diesem Falle der von *Birckenbach* und *Linhard*⁴ dargestellte N-Dichlor-N'-carbonylharnstoff als Zwischenprodukt auftritt:



Große Schwierigkeiten bereitete die Reindarstellung von Carbonylisocyanat, d. h. die Abtrennung von Chlorstickstoff aus den gasförmigen Reaktionsprodukten. Die wenigen in der Literatur beschriebenen und verwendbaren Verfahren [mit Kupfer(II)-chlorid imprägnierte Alu-

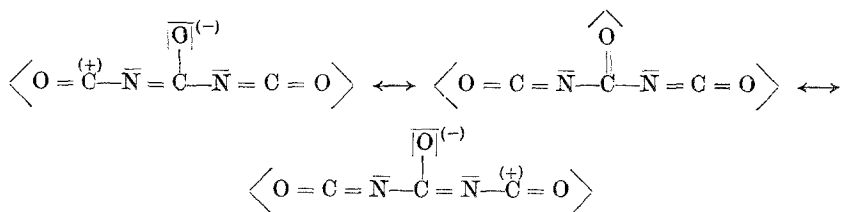
³ 1. Mitt. *E. Nachbaur* und *W. Gottardi*, Mh. Chem. **97**, 115 (1966).

⁴ *L. Birckenbach* und *M. Linhard*, Ber. dtsh chem. Ges. **63**, 2528 (1930).

miniumoxid- oder Sterchamol-Säule⁵, Bestrahlung mit UV-Licht⁶] arbeiteten keineswegs zufriedenstellend. Schließlich erwies sich eine mit vollkommen wasserfreiem Kupfer(I)-chlorid gefüllte Säule bei einer Temperatur von 170—180° C als das gegebene Hilfsmittel zur Abtrennung von Chlorstickstoff und Chlor, wobei als Reaktionsprodukte Kupfer(II)-chlorid und Stickstoff entstehen. Auf Grund der tief braunschwarzen Farbe von wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid im Gegensatz zu der hell gelbgrünen des Kupfer(I)-chlorides, läßt sich außerdem sehr leicht die Reaktionszone bzw. der Erschöpfungsgrad der Säule visuell verfolgen.

Das äußerst reaktive Carbonylisocyanat (als Reinsubstanz auch in peinlich getrockneten Glasgefäßen bei Zimmertemperatur schlecht haltbar) stellt eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, Sdp.₇₀₅ 103,5° C. Die Verbindung hat einen erstickenden, dem des SO₂Cl₂ sehr ähnlichen Geruch und ist in inerten organischen Lösungsmitteln wie CCl₄, CS₂, Äther, Benzol etc. ohne Reaktion löslich.

Die hohe Reaktivität gegenüber Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen ist auf Grund der Elektronenstruktur sehr wohl verständlich. Die elektronenanziehende Wirkung der Carbonylgruppe begünstigt die Ausbildung zweier durch Resonanz stabilisierter polarer Grenzformen, in denen jeweils das C-Atom der Isocyanatgruppe positiviert erscheint, was nach *Naegeli*⁷ gleichbedeutend ist mit einer erhöhten „Acidität“ bzw. Reaktivität der entsprechenden Isocyanatgruppen.



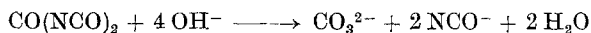
Das Infrarotspektrum von Carbonylisocyanat in der Gasphase zeigt im Bereich von 4000—400 cm⁻¹ — neben einer Anzahl schwächerer — vier sehr starke Banden, die wie folgt zugeordnet wurden: 2240 cm⁻¹ — NCO antisym. st.; 1765 cm⁻¹ — C=O st.; 1430 cm⁻¹ — C—N antisym. st.; 1075 cm⁻¹ — C—N sym. st.

In den chemischen Eigenschaften von Carbonylisocyanat überwiegt naturgemäß der Isocyanatcharakter, lediglich in der Reaktion mit starken Laugen reagiert die Verbindung als Kohlensäurepseudohalogenid, wobei durch Hydrolyse Carbonat und Cyanat im Verhältnis 1:2 entstehen:

⁵ H. A. Bewick (Allied Chemical) U.S. Pat. 2692818 (1954).

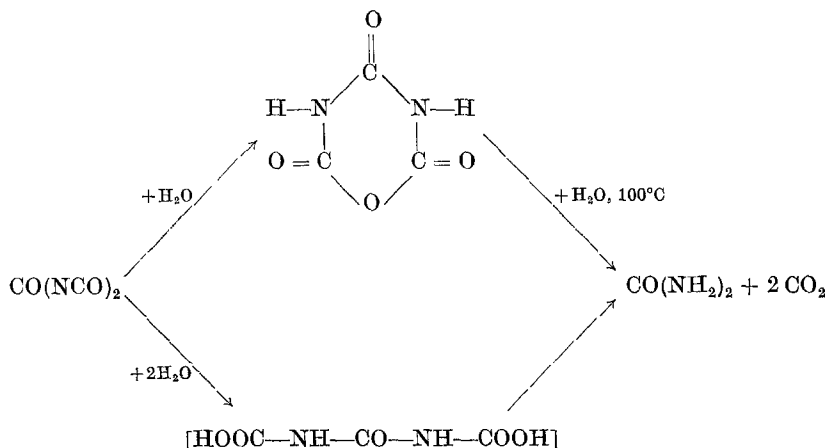
⁶ Th. W. Heiskell und A. Farmer (Columbia-Southern Chemical Corp.) U.S. Pat. 2705219 (1955).

⁷ C. Naegeli, A. Tyabji und L. Conrad, Helv. chim. Acta **21**, 1127 (1938).

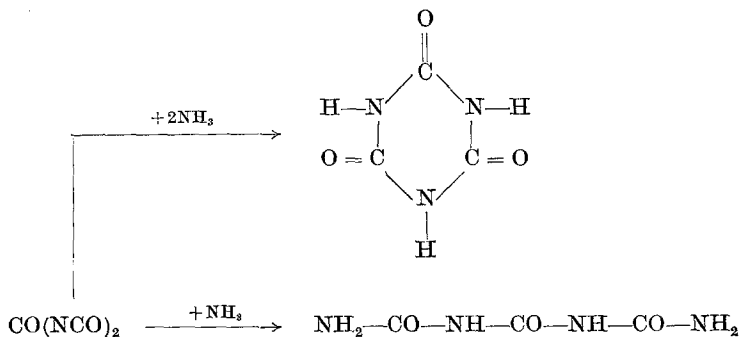


Diese Reaktion bietet auch die Möglichkeit einer Analyse von Carbonylisocyanat, wobei man das durch nachfolgendes Ansäuern der alkal. Lösung aus Karbonat und Cyanat entstehende CO_2 quantitativ bestimmt.

In der Reaktion mit Wasser im Überschuß reagiert Carbonylisocyanat zum überwiegenden Anteil (90%) nur mit einem Molekül Wasser unter Ringschluß zu der neuen Verbindung 2,4,6-Trioxo-tetrahydro-1,3,5-oxadiazin bzw. Carbonyldicarbamidsäureanhydrid und nur zu 10% mit 2 Mol H_2O zur unbeständigen Carbonyldicarbamidsäure, die sich sofort unter CO_2 -Abgabe zu Harnstoff zersetzt.



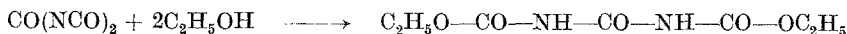
Durch Reaktion von Carbonylisocyanat mit der äquimolaren Menge Wasser, gelöst in einem inerten Lösungsmittel (z. B. Äther), läßt sich Carbonyldicarbamidsäureanhydrid in praktisch analysenreiner Form gewinnen. In siedendem Wasser zersetzt sich diese Verbindung quantitativ zu Harnstoff und CO_2 .



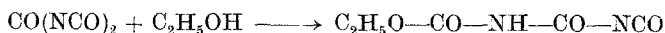
Die Reaktion von Carbonylisocyanat mit Ammoniak verläuft ähnlich der mit Wasser, nur mit dem Unterschied, daß auch bei langsamem

Einleiten von mit N_2 verdünntem Ammoniakgas in eine Lösung von Carbonylisocyanat in einem inerten Lösungsmittel nur etwa 8% der eingesetzten Isocyanatmenge unter Ringschluß zu Cyanursäure abreagieren, während aus der restlichen Menge (92%) durch Addition von 2 Molekülen Ammoniak Carbonyldiharnstoff entsteht.

Bei der Reaktion von Äthanol mit Carbonylisocyanat kommt es zu einer glatten Addition unter Bildung von Carbonyldiurethan:



Läßt man die Reaktanten im Verhältnis 1:1 in einem inerten Lösungsmittel aufeinander einwirken, so bleibt die Reaktion, wie IR-spektrographische Untersuchungen zeigen, auf der Stufe des nicht in Substanz isolierbaren N-Carbonylallophanensäureäthylesters stehen:



Eine intramolekulare Reaktion zwischen der Iminogruppe und der endständigen Isocyanatgruppe in dieser Verbindung unter Ausbildung eines Viererringes findet nicht statt. Auf diese Weise lassen sich durch nachfolgenden Zusatz von Wasser, Alkoholen oder Ammoniak entweder Allophanate, gemischte Carbonyldiurethane, oder Carbäthoxybiuret erhalten.

Experimenteller Teil

I. Darstellung von Carbonylisocyanat

2,6 g Trichlorisocyanursäure werden bei 240—260° C im trockenen Stickstoffstrom (3—4 Blasen/sec.) zersetzt. Rückstand 0,1 g (bestehend aus braunen Zersetzungsprodukten und wechselnden Mengen an kältere Stellen der Apparatur aufsublimierter Ausgangssubstanz). Die abziehenden Reaktionsgase werden zur Entfernung von $NOCl_3$ und Spuren von Chlor durch eine auf 170 bis 180° C befindliche und mit wasserfr. Kupfer(I)-chlorid gefüllte Säule geleitet (zwecks Trocknung wurde diese vorher 5 Stdn. lang im N_2 -Strom bei 120° C ausgeheizt). Das so gereinigte Produkt enthält neben N_2 nur noch Spuren CO_2 und wurde zwecks Ausbeutenbestimmung bei Zimmertemp. in überschüssiges absol. Äthanol eingeleitet. Nach Abziehen des Alkohols hinterbleiben 2,7 g von praktisch reinem Carbonyldiurethan, Schmp. 105° C (Lit. Schmp. 107° C), das sind 72,7% d. Th. (bezogen auf 2,5 g tatsächlich vergasteter Ausgangssubstanz). Die Identifizierung von Carbonyldiurethan erfolgte infrarotspektroskopisch und durch Mischprobe.

Zur Darstellung von Carbonylisocyanat in Substanz wird dieses in einer mit fl. N_2 gekühlten Gasfalle aus dem Reaktionsgasgemisch ausgefroren und durch Destillation gereinigt; Sdp.₇₆₅ 103,5° C.

$CO(NCO)_2$ (112,0). Ber. C 32,14. Gef. C 32,07 (Methode siehe unter II a)
Molgew. aus der Dampfdichte 111,7.

Das Verfahren zur Herstellung von Carbonylisocyanat, dadurch gekennzeichnet, daß man Trichlorisocyanursäure bei 200—400° C in einer Inertgasatmosphäre thermisch zersetzt, wurde zum Patent angemeldet.

II. Reaktionen von Carbonylisocyanat

a) Mit Alkali: Diese Reaktion wurde zur Analyse der Substanz verwendet. 33,2 mg gasförmiges Carbonylisocyanat werden bei Zimmertemp. intensiv mit 30 ml carbonatfreier *n*-KOH geschüttelt. Die so erhaltene Lösung wird in eine CO₂-Bestimmungsapparatur eingebracht, mit überschüssiger 2*n*-H₂SO₄ versetzt, mehrere Stdn. unter Rückfluß erhitzt und das entstehende CO₂ gravimetrisch bestimmt:

Gef. CO₂ 39,0 mg. Ber. CO₂ 39,1 mg.

Qualitativ geben alkalische Hydrolysate von Carbonylisocyanat eindeutige Reaktionen auf Carbonat und Cyanat.

b) Mit Wasser in äquimolarer Menge, Darstellung von 2,4,6-Trioxotetrahydro-1,3,5-oxadiazin (Carbonyldicarbamidsäureanhydrid): 2,3 g Trichlorisocyanursäure werden wie unter I.) angegeben zersetzt (Rückstand 0,18 g) und die gereinigten Reaktionsgase mit 0,3 ml Wasser, gelöst in 50 ml absol. Äther, bei 0° C zur Reaktion gebracht. Dabei kommt es bereits zu einer teilweisen Ausscheidung des Reaktionsproduktes, dessen vollständige Abscheidung durch Abdampfen des Äthers erreicht wird; 0,86 g (72,5% d. Th.).

C₃H₂N₂O₄. Ber. C 27,72, H 1,55, N 21,55.

Gef. C 27,75, H 1,67, N 21,03.

Die praktisch analysenrein anfallende Substanz ist löslich in Wasser, Alkohol und Äther, hat keinen Schmelzpunkt, zersetzt sich jedoch bei Temperaturen über 130° C unter Abgabe von CO₂ zu Cyanursäure (IR-spektroskopisch identifiziert). In siedender wäßr. Lösung hydrolysiert die Verbindung quantitativ zu CO₂ und Harnstoff. Eine nach Kiser⁸ in einem derartigen Hydrolysat durchgeführte Harnstoffbestimmung ergab folgendes Ergebnis: Einwaage an Carbonyldicarbamidsäureanhydrid 81,4 mg.

Ber. Harnstoff 37,1 mg. Gef. Harnstoff 37,5 mg.

Mit Ba²⁺ gibt Carbonyldicarbamidsäureanhydrid in kalter wäßr. Lösung das in neutralem und alkal. Medium schwerlösliche sekundäre Bariumsalz, das analog dem sekundären Bariumcyanurat als Trihydrat auskristallisiert.

BaC₃N₂O₄ · 3 H₂O (319,3). Ber. Ba 43,01. Gef. Ba 42,92.

Über weitere Eigenschaften des Carbonyldicarbamidsäureanhydrids wird in einem folgenden Beitrag berichtet.

c) Mit Wasser im Überschuß: 2 g Trichlorisocyanursäure werden wie unter I. zersetzt (Rückstand 0,23 g) und die gereinigten Reaktionsgase in 30 ml aqua dest. bei 20° C eingeleitet. Zur vollständigen Fällung des entstandenen Carbonyldicarbamidsäureanhydrids und des CO₂ wird mit carbonatfreier Bariumhydroxidlösung bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und mit Äthanol auf 300 ml verdünnt, Gesamtmenge der Bariumsalze 1,7 g. Das Filtrat wird auf 50 ml eingengt und der Gehalt an Harnstoff mit Xanthhydrol nach Kiser⁸ bestimmt. Ausb. 225 mg Xanthhydrylharnstoff, entsprechend 32,1 mg Harnstoff, bzw. 7% d. Th. (die mit diesen Werten errechnete Menge an entstandenem Carbonyldicarbamidsäureanhydrid beträgt 0,61 g, bzw. 61,7% d. Th.).

⁸ R. W. Kiser, M. D. Shetlar und G. D. Johnson, Anal. Chem. **33**, 314 (1961).

d) Mit Ammoniak: 2,8 g Trichlorisocyanursäure werden, wie unter I. angegeben, zersetzt (Rückstand 0,27 g) und die gereinigten Reaktionsgase in 50 ml absol. Benzol bei 8° C eingeleitet. In die so dargestellte, benzol. Lösung von Carbonylisocyanat wird im Überschuß und unter Rühren mit N₂ verdünntes, trockenes NH₃ eingeleitet, wobei bereits eine Ausscheidung der Reaktionsprodukte stattfindet. Der nach Abziehen des Benzols erhaltene Abdampfrückstand beträgt 1,03 g. Die Bestimmung des Cyanursäuregehaltes erfolgte gravimetrisch nach *Kazarnovskii* und *Lebedev*⁹ mit Melamin. Einwaage 213,9 mg, Auswaage an Melamoniumcyanurat 30,2 mg, entsprechend 14,9 mg Cyanursäure, bzw. 7% der Einwaage. Daraus errechnet sich eine Gesamtausbeute von 72 mg Cyanursäure, bzw. 5,1% d. Th. (bezogen auf 2,53 g vergaste Trichlorisocyanursäure). Zur Reindarstellung von Carbonyldiharnstoff wird der Abdampfrückstand in wenig Wasser umkristallisiert, Schmp. 230° C (Lit. Schmp. 231° C). Die Identifizierung erfolgte IR-spektroskopisch und durch Mischprobe.

e) Mit Äthanol: siehe unter I.

Darstellung der Ausgangssubstanz Trichlorisocyanursäure siehe *Nachbaur* und *Gottardi*³.

Sämtliche IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spektrometer Modell 337 aufgenommen, die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte auf einer *Kofler*-Apparatur.

⁹ *S. N. Kazarnovskii* und *O. I. Lebedev*, Trudy Gor'kovsk. Politekh. Inst. **11**, (3) 52 (1955); Chem. Abstr. **52**, 13525 b (1958).