

Zur Chemie des Chlorisocyanates, 2. Mitt.:

Über die photolytische Darstellung von Chlorcarbonylisocyanat

Von

W. Gottardi und D. Henn

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 15. August 1969)

Es wird über die Isolierung, Eigenschaften und Reaktionen des bei der Photolyse von CINCO entstehenden ClCONCO berichtet. Durch Umsetzung mit HCl entsteht das bisher ebenfalls unbekannte $\text{NH}(\text{COCl})_2$.

Chemistry of Chloro-isocyanate, II: Photolytical Preparation of Chlorocarbonyl Isocyanate

The isolation, properties and reactions of ClCONCO, which is originated from the photolysis of CINCO, is reported. The reaction with HCl gives the also unknown $\text{NH}(\text{COCl})_2$.

Von den Halogencarbonylisocyanaten wurde bisher erst das Fluorcarbonylisocyanat, FCONCO ¹, beschrieben. In der vorliegenden Mitteilung soll über die Bildung von Chlorcarbonylisocyanat (I) durch Photolyse von Chlorisocyanat (II) sowie über die erstmalige Isolierung und Charakterisierung von I berichtet werden.



In der ersten Mitteilung² wurde bereits berichtet, daß beim Bestrahlen von gasförmigem II mit dem gesamten Spektralbereich einer Quecksilberhochdrucklampe als einzige Reaktionsprodukte Phosgen, CO und N_2 gefunden werden.

¹ O. Glemser, U. Biermann und M. Fild, Chem. Ber. **100**, 1082 (1967).

² W. Gottardi und D. Henn, Mh. Chem. **100**, 1860 (1969).

Wird jedoch nur der Anteil, für den Pyrexglas durchlässig ist ($> 280 \text{ m}\mu$), verwendet, so kann außerdem noch I als Reaktionsprodukt isoliert werden.

Die Isolierung von I

Wird gasförmiges CINCO (200—300 Torr) vollständig photolysiert ($> 280 \text{ m}\mu$), so besteht das Reaktionsprodukt aus 3 Teilen: Einem bei -196°C im Vak. nicht kondensierbaren Anteil, der aus Stickstoff und Kohlenmonoxid besteht, einem kondensierbaren Anteil, der aus I, Phosgen und einer orangeroten oxydierenden Substanz unbekannter Zusammensetzung besteht, sowie einem ebenfalls orangerot gefärbten, polymeren nicht flüchtigen Produkt, das sich an der Wand des bestrahlten Kolbens niederschlägt.

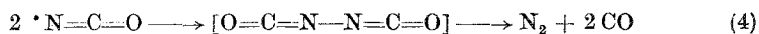
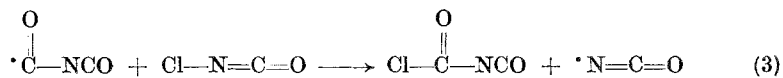
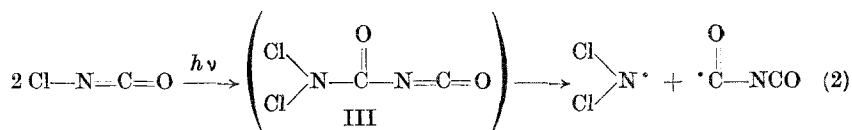
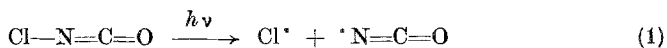
Bei der Aufarbeitung des kondensierbaren Anteils erfolgte die Trennung des Phosgens von schwerer flüchtigem I durch Vakuumdestillation, während die orangerote Verunreinigung damit nicht abgetrennt werden konnte. Oftmaliges Umkondensieren hatte nur eine Farbaufhellung zur Folge. Durch Behandlung mit Quecksilber konnte schließlich die Verunreinigung entfernt und I als wasserklare leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten werden, die entsprechend ihrer Konstitution nicht oxydierend wirkt.

Die Zusammensetzung der orangeroten oxydierenden Verunreinigung ist unbekannt. Das rohe orangegefärbte I enthält, falls die oxydierende Wirkung auf einer Substanz mit positivem Chlor beruht, etwa 7% Cl^+ . Das IR-Spektrum von I zeigt vor und nach dem Behandeln mit Quecksilber keinen Unterschied. Es gelang auch nicht, aus dem festen Reaktionsprodukt der Umsetzung von rohem I mit Quecksilber eine definierte Substanz zu isolieren.

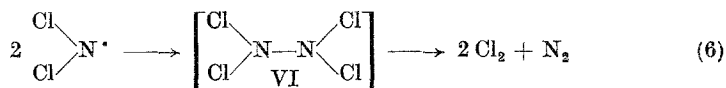
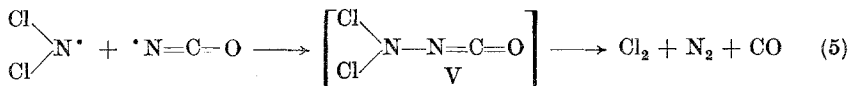
Der im Kolben verbleibende, nicht flüchtige, aber oxydierende Rückstand dürfte größtenteils durch Mischpolymerisation von I mit II entstanden sein. Er enthält auch 1,3-Dichloruretidindion², welches durch Vakuumsublimation isoliert werden konnte. Durch Reaktion des polymeren Rückstandes mit absol. Alkohol und Umkristallisieren des erhaltenen Produktes aus Wasser wurde Cyanursäure erhalten. Dies deutet auf das Vorhandensein von ringförmigen Polymeren hin.

Die Bildung von I

Die Bildung von I sowie der anderen flüchtigen Reaktionsprodukte lassen sich am ehesten durch die Annahme der radikalbildenden Primärreaktionen (1) und (2) sowie durch die Folgereaktionen (3)—(7) erklären:



IV



Daß die Bildung von I über die Dimerisierung von II verläuft, wurde durch die Tatsache erhärtet, daß beim Bestrahlen von reinem III neben nicht weiter untersuchten unkondensierbaren Gasen ebenfalls I, sowie Chlor, jedoch kein Phosgen gefunden wurden. Der als Zwischenverbindung angenommene N,N-Dichlor-N'-carbonylharnstoff (III) konnte in nicht vollständig photolyisiertem II IR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden, was auf einen raschen photolytischen Zerfall hindeutet. Reines I erfährt bei Einwirkung von UV-Licht ($> 280 \text{ m}\mu$) nur eine langsame Zersetzung. So konnte nach 14stdg. Bestrahlen Phosgen als Photolyseprodukt nur in Spuren nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, daß die Bildung von N_2 , CO und COCl_2 bei der Photolyse von II den Reaktionen (4)–(7) folgt und vermutlich über den Zerfall der hypothetischen Hydrazinderivate IV, V und VI verläuft.

Physikalische Eigenschaften

I ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, Schmp. -68°C . Der Dampfdruck, im Bereich von $20,1^\circ \text{C}$ bis $63,6^\circ \text{C}$ ermittelt, folgt der Gleichung $\log p = -1746 \cdot \frac{1}{T} + 8,068$. Die Troutonsche Konstante beträgt $23,7 \text{ cal/Mol} \cdot \text{grad}$, die Verdampfungswärme 7983 cal/Mol . Aus der

Dampfdruckkurve ergibt sich der extrapolierte Siedepunkt zu $63,4^\circ\text{C}$, während $63 \pm 1^\circ\text{C}$ experimentell gefunden wurde.

Das durch Bestimmung der Dampfdichte ermittelte Molgewicht beträgt 106,8 (ber. 105,5).

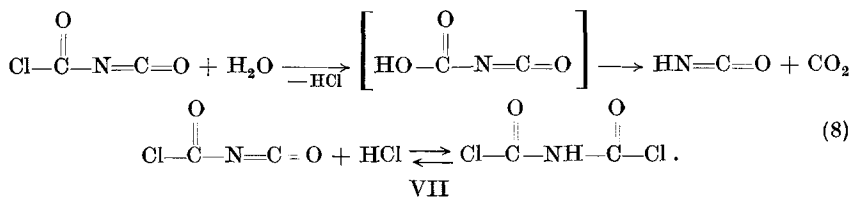
Im IR-Spektrum (s. exper. Teil) treten neben mehreren schwächeren vier starke Banden auf, von denen jene bei 2260, 1818 und 1420 cm^{-1} den Schwingungen $\nu(\text{as})\text{NCO}$, νCO und $\nu(\text{s})\text{NCO}$ zugeordnet werden.

Chemische Eigenschaften

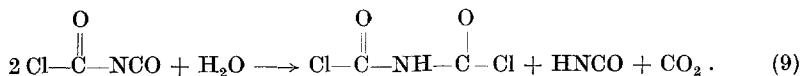
Bei Einwirkung von Licht und Wärme erweist sich I als verhältnismäßig stabil. 24stdg. Erhitzen auf 220°C (flüssiges I im Autoklaven) sowie 14stdg. Bestrahlen mit UV (gasförmiges I im Pyrexkolben) hatte nur eine geringfügige Zersetzung zur Folge. In beiden Fällen wurde als Zersetzungsprodukt Phosgen in Spuren gefunden. Erhitzen mit KF (200°C) lieferte neben anderen Reaktionsprodukten (CO_2 , COF_2 , Phosgen) Fluorcarbonylisocyanat, FCONCO. Dieser Befund sowie die weiter unten angeführten Reaktionen mit Alkohol und Ammoniak sind Strukturbeispiele für I.

Wie aus der Struktur als bifunktionelle Molekel zu erwarten ist — I ist sowohl Isocyanat als auch Säurechlorid —, erweist es sich als sehr feuchtigkeitsempfindlich. Spuren von Feuchtigkeit bewirken sofortige Hydrolyse, die sich spektroskopisch durch einen Gehalt an Cyansäure bemerkbar macht, welche sich nur sehr mühsam destillativ entfernen läßt.

Mit Wasser im Unterschuß liefert I neben Cyansäure noch CO_2 und als festes Reaktionsprodukt das bisher noch nicht bekannte Iminodicarbonsäuredichlorid (VII). Die Reaktionsgleichung kann wie folgt formuliert werden:

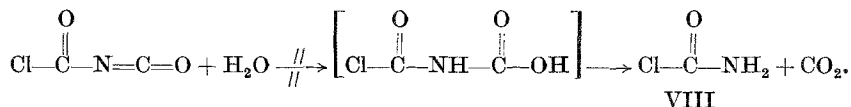


Als Bruttogleichung ergibt sich:

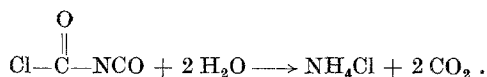


Dieser Befund zeigt an, daß I von Wasser zuerst an der Säurechloridfunktion angegriffen wird bzw. daß von den beiden Reaktionsmöglichkeiten, die I mit protonaktiven Substanzen eingehen kann, nämlich Sub-

stitution und Addition, in Gegenwart von Wasser Substitution stattfindet. Im anderen Falle müßte Carbamidsäurechlorid (VIII) entstehen, welches jedoch nicht gefunden wurde:

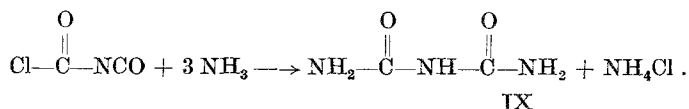


Die Endprodukte der Hydrolyse (mit überschüssig. Wasser) sind Ammoniumchlorid und CO_2 :



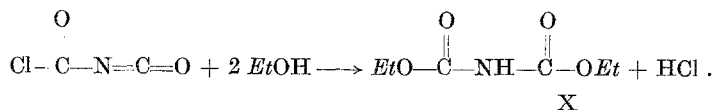
Die Reaktion mit NH_3 verläuft sehr stürmisch und wurde in Lösung durchgeführt.

Das Reaktionsprodukt bestand (Überschuß an NH_3) aus Biuret (IX) und Ammoniumchlorid:



Mit flüssigem NH_3 bei -60°C reagiert I mit explosionsartiger Heftigkeit.

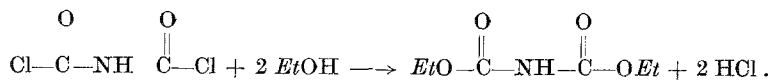
Die Umsetzung mit Äthylalkohol liefert Iminodicarbonsäurediäthylester (X):



Mit trockenem HCl -Gas entsteht das auch bei der unvollständigen Hydrolyse von I sich bildende VII.

Iminodicarbonsäuredichlorid (VII)

Die Struktur dieser Verbindung ergibt sich aus der Bildungsreaktion [Gl. (8)] und aus der Umsetzung mit Äthylalkohol, die zu X führt.



Die Reaktion von I mit HCl [Gl. (8)] geht nur bis zu einem Gleichgewicht. Der Gleichgewichtsdruck beträgt bei 25°C 23 Torr. Das IR-Spektrum der

über festem VII sich im Gleichgewicht befindlichen Gase zeigt die Banden von I und HCl. Dieser Befund zeigt an, daß es sich um einen dem Dissoziationsgleichgewicht entsprechenden Druck und nicht um den Dampfdruck von undissoziiertem VII handelt. Infolge der bereits bei Zimmertemperatur merklichen Dissoziation ist eine Reinigung durch Sublimation in einem dynamischen Vakuum mit größeren Verlusten verbunden. Die so gereinigte Substanz (nadelförmige Kristalle) schmilzt bei 88—89° C. Frisch sublimiert besitzt VII kampferähnlichen Geruch und ist, wie zu erwarten, äußerst feuchtigkeitsempfindlich.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluß in einer Vakuumapparatur durchgeführt. Definierte Mengen von I sowie anderer Reaktanten wurden gasförmig entnommen und nach Füllung von evakuierten Kolben bekannten Inhaltes durch Druck- und Temperaturmessung bestimmt. N₂ und CO wurden gaschromatographisch, Cl₂ UV-spektroskopisch, alle anderen gasförmigen Reaktionsprodukte IR-spektroskopisch identifiziert.

Darstellung von Chlorearbonylisocyanat (I)

Aus 23,23 g (0,1 Mol) Trichlorisocyanursäure wurde Chlorisocyanat nach Lit.² dargestellt und damit ein evakuierter 20-l-Kolben gefüllt, der mit einem etwa 40 cm langen, wassergekühlten Finger aus Pyrexglas versehen war, in dem sich eine UV-Tauchlampe (Hg-Hochdruckbrenner der Firma Hanau) befand. Der im Kolben herrschende Druck (210 Torr) entspricht etwa 17,6 g CINCO. Nach einer Bestrahlungszeit von 5 Stdn. wurden in einer mit flüssigem N₂ gekühlten Falle die kondensierbaren Reaktionsprodukte aufgefangen und die unkondensierbaren Anteile (etwa 116 Torr N₂ und CO) abgepumpt. Da durch die unkondensierbaren Reaktionsgase leicht ein Mitreißen der zu kondensierenden Fraktion (I und Phosgen) stattfindet, mußte die Verbindung zwischen Bestrahlungskolben und Kühlfalle sehr langsam geöffnet werden. Zur vollständigen Überführung der flüchtigen Produkte in die Kühlfalle waren mindestens 24 Stdn. bei 0,1 Torr erforderlich.

Das erhaltene orange gefärbte Produkt wurde hierauf in eine auf — 63° C (Chloroformbad) gekühlte Falle, in der sich etwa 10 g Quecksilber und ein kleiner Rührmagnet befanden, kondensiert und so gleichzeitig die Hauptmenge Phosgen abgetrennt. Nach etwa 20stdg. Rühren bei Zimmertemp. wurden durch 5—6maliges Umkondensieren in auf — 63° C gekühlte Fallen die noch vorhandenen Verunreinigungen (COCl₂ und HNCO) entfernt und I als wasserhelle Flüssigkeit erhalten. Ausb. 3,07 g C₂ClNO₂ (105,5). Ber. Cl 33,62. Gef. Cl 33,76 (gravimetrisch). Molgewicht (Gef.) 106,8 (nach *Dumas*).

IR-Spektrum (gasförmiges I, Zellenfenster aus KBr, 4000—400 cm⁻¹): 3663 (w), 3240 (w), 2404 (ms), 2260 (vs), 2190 (ms), 1971 (ms), 1818 (s), 1773 (Sch.), 1625 (w), 1420 (s), 1300 (w), 1208 (w), 1071 (w), 984 (s), 781 (ms), 660 (ms), 625 (ms).

(vs = sehr stark, s = stark, ms = mäßig stark, w = schwach, Sch. = Schulter.)

Reaktion mit Wasser

a) *Mit Wasser im Überschuß*

In eine evakuierte Falle, in der sich 0,315 g I befanden, wurden etwa 20 ml Wasser eingesaugt, wobei die augenblicklich einsetzende Reaktion an der starken CO_2 -Entwicklung erkennbar war. Die klare Reaktionslösung wurde in einen tarierten Kolben überführt und im Rotavapor bis zur Trockne eingedampft. Der kristalline Rückstand (0,1 g bzw. 64% d. Th.) bestand praktisch zur Gänze aus NH_4Cl .

b) *Mit Wasser im Unterschuß*

In einen mit 18 Torr Wasserdampf (0,35 g) gefüllten 2-l-Kolben wurde ungefähr der doppelte Druck an I hinzugegeben. Bereits nach 15 Min. hatten sich an der Kolbenwand feine nadelförmige Kristalle von VII abgesetzt. Nach 14stdg. Stehen bei Zimmertemp. wurden die flüchtigen Reaktionsprodukte in einer Falle auskondensiert. Auf Grund des IR-Spektrums wurden identifiziert: CO_2 und HNCO als Hauptbestandteile sowie wenig HCl und nicht umgesetztes I. Zum Nachweis von VII wurde der feste Rückstand mit absol. Alkohol versetzt, die entstehende schwach trübe Lösung eingedampft und einer Kugelrohrdestillation unterworfen, welche 123 mg Iminodicarbonsäurediäthylester lieferte [4%, bez. auf eingesetztes Wasser; Gl. (9)]. Weiters wurden an festen Reaktionsprodukten NH_4Cl und Cyanursäure gefunden.

Reaktion mit NH_3

Zu einer gesätt. Lösung von NH_3 in 40 ml absol. Acetonitril wurde eine Lösung von 0,63 g I in 10 ml Acetonitril unter Rühren (Magnetrührer) bei Zimmertemp. getropft, wobei sofort eine weiße kristalline Substanz ausfiel. Nach Erhitzen zum beginnenden Sieden, Abkühlen, Filtrieren und Trocknen wurden 0,84 g (91% d. Th.) einer Mischung von Biuret und NH_4Cl erhalten. Nach 3maligem Umkristallisieren aus wenig Wasser lag reines Biuret vor und wurde durch Vergleich (IR-Spektrum und Schmp.) mit Biuret der Firma Schuchardt identifiziert.

Reaktion mit Alkohol

In eine evakuierte Falle, in der sich 0,315 g I befanden, wurde etwa 20 ml absol. Alkohol eingesaugt. Nach etwa 10 Min. wurde die klare Reaktionslösung in einen tarierten Kolben übergeführt und im Vak. das Lösungsmittel und das entstandene HCl abgesaugt. Das zurückbleibende, noch HCl -haltige Öl wurde in Äthanol gelöst und abermals das Lösungsmittel entfernt.

Das nun praktisch HCl -freie Öl (0,46 g, 98% d. Th.) erstarrte zu einer kristallinen Masse, die durch Vakuumdestillation (Kugelrohr) gereinigt wurde und durch Vergleich (IR-Spektrum und Schmp.) mit einem authentischen Präparat (dargestellt nach Lit.³⁾) als Iminodicarbonsäurediäthylester (X) identifiziert wurde.

Reaktion mit Kaliumfluorid

In einem Bombenrohr (Duranglas, 10 ml Inhalt) wurden 0,315 g I (0,003 Mol) und überschüss. KF [dargestellt durch Vakuumthermolysen von

³ O. Diels, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 743 (1903).

1,2 g (0,01 Mol) $\text{KSO}_4\text{F}^4]$ 12 Stdn. auf 100°C (keine Reaktion erkennbar) und 12 Stdn. auf 200°C erhitzt (leichte Gelbfärbung des festen Bombenrohrinhaltes). Die flüchtigen und kondensierbaren Reaktionsprodukte wurden IR-spektroskopisch untersucht. Es wurden identifiziert: CO_2 , COCl_2 , COF_2 , nicht umgesetztes I und FCONCO (IR-Spektrum mitgeteilt in Lit.²⁾).

Darstellung von Iminodicarbonsäuredichlorid

0,32 g I und 0,11 g HCl wurden in eine evakuierte und tarierte Falle kondensiert und bei Zimmertemp. stehengelassen. Die bald einsetzende Reaktion ist durch eine leichte Wärmetönung und Ausbildung von Kristallen erkennbar. Nach etwa 12 Stdn. wurden die nicht umgesetzten Reaktionspartner abgepumpt. Der Rückstand (0,42 g, 98% d. Th.) bestand aus Iminodicarbonsäuredichlorid. Die Reinigung erfolgte durch Vakuumsublimation (Badtemp. 50°C). Schmp. (Zers.) $88\text{--}89^\circ$ (im Schmelzröhrchen); Dissoziationsdruck bei 25°C : 23 Torr $\text{C}_2\text{HCl}_2\text{NO}_2$. Ber. Cl 50,2. Gef. Cl 49,67.

IR-Spektrum (Nujolsuspension, $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$): 3253, 1820 (Sch), 1740, 1115, 674, 480 cm^{-1} (Sch. = Schulter).

⁴ F. Seel und D. Göllitz, Z. anorg. allgem. Chem. **327**, 28 (1964).