

Über die Trijodisocyanursäure

Von

W. Gottardi

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 18. Dezember 1969)

Durch Umsetzung von Dichlorisocyanursäure mit Jod wurde neben Cyanursäure erstmals reine Trijodisocyanursäure erhalten. Entgegen der bisherigen Beschreibung erweist sich diese als thermisch sehr stabil. Bei der Thermolyse entsteht Carbonylisocyanat.

A Novel Method for the Preparation of Triiodoisocyanuric Acid

A novel method for the preparation of triiodoisocyanuric acid was found in the reaction of dichloroisocyanuric acid with iodine, cyanuric acid being formed as a by-product. In contrast to earlier findings the compound is thermally stable but forms carbonyl isocyanate on thermolysis.

Trijodisocyanursäure (I) wurde erstmals von *Birckenbach* und *Linhard*¹ als Polymerisationsprodukt von Jodisocyanat erhalten. Sie beschrieben die Verbindung, die sie in 92—96proz. Reinheit erhielten, als ein „schweres orangerotes Pulver, das bei Luft- und Lichtausschluß bei — 80° C einige Zeit aufbewahrt werden konnte“. Im Hinblick auf die ausgezeichnete Verwendbarkeit von Dibromisocyanursäure zur Bromierung von stark desaktivierten aromatischen Verbindungen² und ein möglicherweise analoges Verhalten der Jodderivate der Isocyanursäure wurde nach einer einfachen Darstellungsweise dieser Verbindungen gesucht. Die oben erwähnte, einzige bisher bekannte Darstellungsweise von Trijodisocyanursäure (Mono- und Dijodisocyanursäure sind bisher noch nicht beschrieben), ist sehr umständlich und führt auch nicht zu reinen Produkten¹.

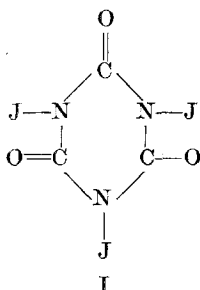
Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit von N-Jodverbindungen ist eine Darstellung nur im wasserfreiem System möglich. Die bei N-Jodcarbonsäureamiden (z. B. N-Jodsuccinimid) übliche Darstellung durch

¹ *L. Birckenbach* und *M. Linhard*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2544 (1930).

² *W. Gottardi*, Mh. Chem. **99**, 815 (1968); **100**, 42 (1969).

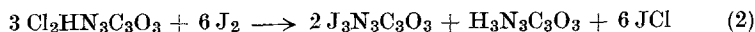
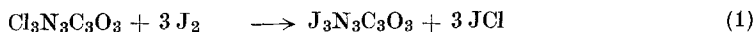
Jodierung des Silbersalzes hatte insofern Erfolg, als durch trockenes Erhitzen von Trisilbercyanurat mit Jod etwa 70% Umsatz festgestellt wurden. Es gelang jedoch weder durch Lösungsversuche noch durch Sublimation, die Trijodisocyanursäure ohne Zersetzung von Silberjodid zu trennen.

Als verhältnismäßig einfache Synthese von I wurde schließlich die Umsetzung von Trichlor- oder besser Dichlorisocyanursäure mit Jod gefunden.



Die Bildung von I

Wird Trichlor- oder Dichlorisocyanursäure bei Zimmertemp. mit Jod vermengt, so ist nach einiger Zeit die an der Braunfärbung erkennbare Bildung von JCl zu beobachten. Durch mehrmaliges Erhitzen auf 180° C (und darüber), wobei entstandenes JCl immer abgepumpt wird, kommt es zu einem weitgehenden Austausch des Chlors gegen Jod. Aus Trichlorisocyanursäure entsteht dabei I, während man aus Dichlorisocyanursäure ein Gemisch aus 2 Teilen I und einem Teil Cyanursäure erhält.



Die Trennung der Cyanursäure von I (Jodierungsprodukt der Dichlorisocyanursäure) erfolgt durch Vakuumsublimation (220° C, 0,1 Torr), wobei die leichter flüchtige Cyanursäure absublimiert.

Ein Vergleich der Jodierung von Dichlor- und Trichlorisocyanursäure zeigte, daß unter denselben Bedingungen das Jodierungsprodukt der ersteren nahezu chlorfrei ist, während das aus Trichlorisocyanursäure erhaltene Produkt noch Chlor enthält (etwa 50mal so viel als im ersten Fall).

Weiters findet bei Verwendung von Dichlorisocyanursäure (Zers. 234° C) infolge ihrer höheren thermischen Stabilität keine Zersetzung statt, während mit Trichlorisocyanursäure (Zers. 200° C) bei den zu einer vollständigen Substitution des Chlors erforderlichen Temperaturen Zersetzungsreaktionen stattfinden.

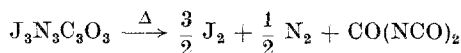
Als Ausgangsverbindung zur Synthese einer reinen Trijodisocyanursäure (I) ist daher, trotz des umständlicheren Verfahrens (Sublimation der Cyanursäure), Dichlorisocyanursäure vorzuziehen.

Die Eigenschaften von I

Das auf diese Weise erhaltene I ist ein schweres, hell-ockerfarbenes Pulver. Die auf Grund der Jodbestimmung ermittelte Reinheit beträgt über 99%. Die thermische Stabilität ist mit einem Zersetzungspunkt von 370—380° C sehr hoch und zeigt von den bisher bekannten Trihalogenderivaten der Isocyanursäure den höchsten Wert ($\text{Cl}_3\text{N}_3\text{C}_3\text{O}_3$, Zers. 200° C⁴, $\text{Br}_3\text{N}_3\text{C}_3\text{O}_3$, Zers. 320—325° C)⁵.

Allerdings ist eine geringfügige Zersetzung bereits ab 230° C festzustellen (Jodentwicklung), die jedoch erst oberhalb von 300° C zu nennenswerten Verlusten führt.

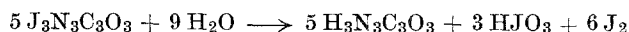
Als einziges IR-spektroskopisch identifiziertes Reaktionsprodukt liefert die Thermolyse sowohl im Vak. als auch bei Normaldruck nur Carbonylisocyanat:



Infolge der geringen Flüchtigkeit und der bei höheren Temperaturen stattfindenden Zersetzung ist eine Sublimation mit größeren Verlusten verbunden und zum Unterschied von Trichlor- und Tribromisocyanursäure, die durch Vakuumsublimation sehr einfach gereinigt werden können, als Reinigungsmethode von I nicht zweckmäßig.

Da auch Umkristallisationsversuche aus organischen Lösungsmitteln keinen Erfolg hatten, war eine weitere Reinigung von I nicht möglich. Bei Verwendung von sorgfältig durch Sublimation gereinigten Ausgangsmaterialien (Dichlorisocyanursäure und Jod) ist jedoch ein sehr reines und von anorganischen Verunreinigungen freies Produkt zu erhalten.

Wie bereits *Birckenbach* und *Linhard*¹ feststellten, reagiert I mit Wasser zu Cyanursäure und der sehr instabilen unterjodigen Säure (JOH), welche sich schon bei Zimmertemp. sofort zu Jod und Jodsäure disproportioniert:



Da die Hydrolyse sehr rasch verläuft, muß I sehr sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützt werden. So reagiert I, mit Wasser übergossen, augenblicklich unter Jodausscheidung. Bei N-Jodsuccinimid ist derselbe Zersetzungsgrad erst nach 2—3 Min. erreicht.

³ *E. Nachbaur*, Mh. Chem. **97**, 361 (1966).

⁴ *E. Nachbaur* und *W. Gottardi*, Mh. Chem. **97**, 115 (1966).

⁵ *W. Gottardi*, Mh. Chem. **98**, 1615 (1967).

Durch Feuchtigkeitseinwirkung teilweise zersetztes I zeigt im IR-Spektrum interessanterweise nur die Banden der Cyanursäure und der Trijodisocyanursäure, jedoch keine Banden, die der Dijodisocyanursäure zuzuordnen wären (Jodsäure ist erst bei höheren Konzentrationen erkennbar).

Von den Hydrolyseprodukten können Jod und Cyanursäure durch Sublimation abgetrennt werden. Jodsäure, die über 200° C zu J_2O_5 dehydratisiert wird, kann jedoch durch Sublimation nicht entfernt werden.

Es ist daher bei der Darstellung von I auf peinlichen Feuchtigkeitsausschluß zu achten, da sonst das Produkt Jodsäure bzw. J_2O_5 enthält. Da der Jodgehalt von J_2O_5 (76,1%) sehr nahe dem für I berechneten (75,1%) liegt, ist eine Verunreinigung durch J_2O_5 nur schwer festzustellen und führt vor allem bei jodometrischen Jodbestimmungen zu zu hohen Werten.

I ist in Methylalkohol¹ mit hellgelber, in *DMF* und *DMSO* je nach Konzentration mit gelber bis brauner, in konz. H_2SO_4 mit tiefbrauner Farbe und in Oleum sowie in Fluorsulfonsäure tiefgrün löslich.

Da es nicht gelingt, aus diesen Lösungen wieder reines I zu isolieren, müssen Solvolysereaktionen angenommen werden.

In absol. Aceton und Acetonitril, in denen sich Trichlor- und Tribromisocyanursäure ohne Zersetzung sehr gut lösen, ist I unlöslich.

Über das Verhalten von Lösungen von I und anderer N-Jodverbindungen in konz. H_2SO_4 , Oleum und Fluorsulfonsäure, insbesondere ihre jodierende Wirkung auf desaktivierte aromatische Verbindungen, wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Diskussion

Darstellung: Die hier beschriebene Umsetzung einer N—Cl-Verbindung mit Jod unter Bildung des entsprechenden Jodderivates (und JCl), scheint kein allgemein verwendbares Verfahren zur Darstellung von N-Jodverbindungen zu sein. So reagiert z. B. N-Chlorsuccinimid beim Erhitzen mit Jod auf 180° C nicht unter JCl-Bildung.

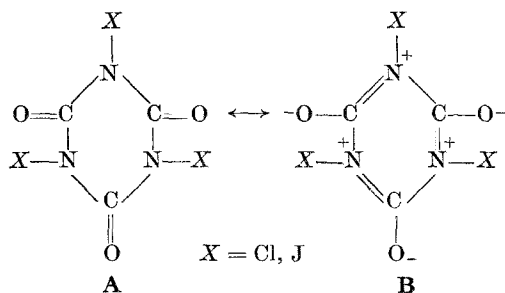
Die Umkehrung der Bildungsreaktion [Gl. (1)], die Umsetzung von I mit Chlor, die bereits bei Zimmertemp. quantitativ zu Trichlorisocyanursäure führt, wurde bereits von *Birckenbach* und *Linhard* als Strukturbeweis von I durchgeführt¹.

Eigenschaften: Entgegen der Beobachtung von *Birckenbach* und *Linhard*¹, daß I sich sogar im Exsikkator zersetzt und nur unter Luft- und Lichtausschluß bei — 80° C einige Zeit aufbewahrt werden konnte, wurde von uns festgestellt, daß I zwar sehr feuchtigkeitsempfindlich, thermisch jedoch ziemlich stabil ist und bis 220° C keinerlei Zersetzung erfährt. Eine Lichtempfindlichkeit der Substanz wurde nicht festgestellt.

Die Beobachtungen¹ über das chemische Verhalten von I, insbesondere über die Reaktionen mit Wasser, Alkohol und Chlor konnten bestätigt werden.

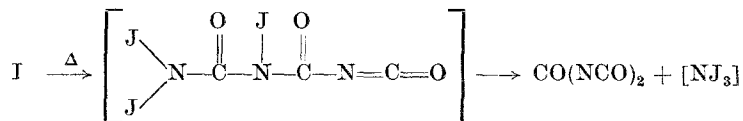
Trotz seiner Struktur als trimeres Jodisocyanat kann I nicht depolymerisiert werden. Im Gegensatz zur Trichlorisocyanursäure, die bei der Thermolyse unter Normaldruck Carbonylisocyanat³ bildet, bei der Vakuumthermolyse jedoch zu Chlorisocyanat⁴ depolymerisiert wird, liefert I unter beiden Bedingungen nur Carbonylisocyanat. Eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten von Trichlor- und Trijodisocyanursäure I dürfte in einer Verstärkung der C—N-Bindung bei I liegen, so daß die für die Depolymerisation erforderliche Brechung der C—N-Bindung erschwert ist.

Die im Vergleich zur Trichlorisocyanursäure nach höheren Wellenlängen verschobene Carbonylfrequenz (ν C=O $\text{Cl}_3\text{N}_3\text{C}_3\text{O}_3$: 1723 cm^{-1} , $\text{J}_3\text{N}_3\text{C}_3\text{O}_3$: 1669 cm^{-1}) läßt sich durch einen größeren Anteil der Grenz-



struktur **B** und den dadurch vermehrten Doppelbindungscharakter der CN-Bindung beim Jodderivat erklären.

Die Carbonylisocyanatbildung kann am einfachsten über die Isomerisierung von I zu 1,1,3-Trijod-5-carbonylbisuret und Abspaltung von (bei den dabei erforderlichen Temperaturen natürlich sofort zerfallendem) NJ_3 erklärt werden.



Dijodisocyanursäure: Aus der Darstellungsweise und der partiellen Hydrolyse von I ergibt sich, daß Dijodisocyanursäure nicht stabil ist. Während Dichlor- und Dibromisocyanursäure wohl definierte Substanzen sind, erleidet die wahrscheinlich intermediär auftretende Dijodisocyanursäure eine Disproportionierung zu Trijodisocyanursäure und Cyanursäure.

Eine ähnliche Erscheinung wurde auch beim Monosilbercyanurat beobachtet, das sich beim Erhitzen über 200° C in ein Gemisch von Disilbercyanurat und Cyanursäure umwandelt⁵.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

Chlor wurde auf folgende Weise nachgewiesen:

Etwa 0,2 g Trijodisocyanursäure wurden in Wasser suspendiert und dabei entstehendes J₂ und HJO₃ mit SO₂ zu Jodid reduziert. Nach dem Verkothen von überschüss. SO₂ wurde mit HNO₃ angesäuert, mit AgNO₃ gefällt und der Niederschlag gewaschen. Nach Digerieren mit verd. NH₃ und Ansäuern des ammoniakal. Filtrates mit HNO₃ zeigte das Ausfallen eines weißen Niederschlages oder eine Trübung Chlor an.

Cyanursäure wurde IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Darstellung von Trijodisocyanursäure

3 g fein gepulv. sublimierte Dichlorisocyanursäure (0,015 Mol) und 8 g Jod (0,063 Mol) wurden in ein Bombenrohr aus Duranglas eingeschmolzen, durch Schütteln vermengt und anschließend 24 Std. auf 180° C erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Bombenrohr geöffnet, das entstandene JCl im Vak. (30 Min.) abdestilliert, erneut zugeschmolzen, 24 Std. auf 200° C, 24 Std. auf 220° C und 24 Std. auf 230° C erhitzt. Dazwischen wurde das Bombenrohr jeweils geöffnet und 30 Min. bei Zimmertemp. das entstandene JCl abgepumpt. Nach dem letzten Erhitzen wurde bei etwa 70° C neben JCl auch überschüss. Jod absublimiert.

Das Reaktionsprodukt (5,4 g schwach bräunliches Pulver) wurde hierauf 48 Std. bei 220—230° C und 0,1 Torr sublimiert. Der Rückstand, ein hell ockerfarbenes Pulver, war reine Trijodisocyanursäure, frei von Cyanursäure und Cl₂, Ausb. 3,83 g (75,6% d. Th.).

Thermisches Verhalten: Ab 230° C ist eine schwache Zersetzung (Jodentwicklung) zu beobachten, die bei Temperatursteigerung zunimmt. Bei 370—380° C (in N₂-Atmosphäre) findet unter Schmelzen vollständige Zersetzung statt.

C₃J₃N₃O₃. Ber. J 75,1.

Gef. J 74,6 (jodometrisch).

IR-Spektrum (Nujolsuspension, 4000—400 cm⁻¹): 1669 (sst), 1382 (sst), 1147 (st), 732 (st), 665 (st), 535 (m), 442 (m).

Thermolyse von Trijodisocyanursäure

a) Bei Normaldruck: 0,5 g I wurden im trockenen N₂-Strom auf 380° C erhitzt und die flüchtigen Zersetzungsprodukte in CCl₄ eingeleitet. In der durch Jod gefärbten CCl₄-Lösung wurde als einziges IR-spektroskopisch³ identifizierbares Reaktionsprodukt Carbonylisocyanat gefunden.

b) Im Vak.: 0,5 g I wurden im Vak. thermolysiert und die flüchtigen Reaktionsprodukte in eine evakuierte IR-Gaszelle geleitet. Das IR-Spektrum zeigte nur die Anwesenheit von Carbonylisocyanat an.

Darstellung von Dichlorisocyanursäure

In eine Lösung von 12,9 g Cyanursäure (0,1 Mol) und 8 g NaOH (0,2 Mol) in 600 ml Wasser wurde unter starkem Rühren bei 0—3° C (Eiskühlung) die äquivalente Menge Cl₂ eingeleitet, wobei Dichlorisocyanursäure als nadelige, kristalline Substanz ausfällt. Das im Vak. über KOH und P₂O₅ getrocknete Produkt (16 g, 80,8% d. Th.) wurde zur weiteren Reinigung im Vak. sublimiert (0,1 Torr, 180° C); Schmp. (Zers.): 232—234° C.

C₃HCl₂N₃O₃. Ber. Cl 35,8. Gef. Cl 35,6 (jodometrisch).