

Chemische Reaktionen in Salzschnmelzen, XV¹⁾

Darstellung und Reaktionen von Carbonylhalogeniden und -pseudohalogeniden

Christof Jäckh²⁾ und Wolfgang Sundermeyer*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
D-6900 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

Eingegangen am 22. Februar 1973

Neue Darstellungsmethoden für Carbonyldiisocyanat, Chlorcarbonylisocyanat und Carbonyldiisothiocyanat in geschmolzenen Salzen als Lösungsmittel werden beschrieben. Carbonylpseudohalogenide gehen Kommutierungsreaktionen mit Carbonylhalogeniden ein, wodurch Fluor- bzw. Chlorcarbonylpseudohalogenide leicht zugänglich werden. — Die Kommutierung ermöglicht auch einen vorteilhaften Zugang zum Chlorcarbonylfluorid. — Durch Addition von Halogenwasserstoffen an Fluorcarbonylisocyanat werden die entsprechenden Iminodicarbonsäurehalogenide, FCO—NH—COX, dargestellt.

Chemical Reactions in Fused Salts, XV¹⁾

Synthesis and Reactions of Carbonyl Halides and Pseudohalides

A new method of preparation of carbonyl diisocyanate, chlorocarbonyl isocyanate and carbonyl diisothiocyanate in molten salts as a solvent is described. Carbonyl pseudohalides undergo redistribution reaction with carbonyl halides by which reaction fluoro- and chlorocarbonyl pseudohalides are obtained. The preparation of chlorocarbonyl fluoride is also performed advantageously by this redistribution reaction. Fluorocarbonyl isocyanate adds hydrogen halides forming iminodicarboxylic acid halides, FCO—NH—COX.

Nachdem bereits im Jahre 1937 als erstes Carbonylpseudohalogenid das Carbonyldicyanid³⁾ von Malachowski et al. dargestellt und seine Reaktionen untersucht worden waren⁴⁾, erhielt Nachbaur⁵⁾ im Jahre 1966 das Carbonyldiisocyanat (**1**) durch Pyrolyse von Trichlorcyanursäure. Dabei entsteht pro mol **1** je ein mol Stickstofftrichlorid.

Durch Einleiten von Fluorphosgen in eine eutektische Schmelze von Lithium- und Kaliumchlorid, in der Kaliumcyanat gelöst ist, erhielten wir bei 400°C sowohl das Carbonyldiisocyanat (**1**) auf ungefährlichere Weise⁶⁾, als auch das halbsubstituierte Fluorcarbonylisocyanat (**2**).

¹⁾ XIV. Mittel.: J. Stenzel und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **100**, 3368 (1967).

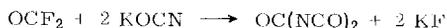
²⁾ Diplomarbeit Ch. Jäckh, Univ. Heidelberg 1972.

³⁾ R. Malachowski, L. Jurkiewicz und J. Wojtowicz, Ber. Deut. Chem. Ges. **24**, 1012 (1937).

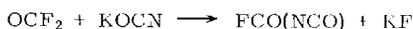
⁴⁾ Z. B. R. Malachowski, Roczn. Chem. **24**, 88 (1950).

⁵⁾ E. Nachbaur, Monatsh. Chem. **97**, 361 (1966).

⁶⁾ W. Verbeek und W. Sundermeyer, Angew. Chem. **79**, 860 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 871 (1967).



1



2

Noch einfacher kann man nun **1** durch Reaktion von handelsüblichem Phosgen mit einer ca. 10 Gew.-% Kaliumcyanat enthaltenden Schmelze in über 75proz. Ausbeute synthetisieren. Dabei fällt auch das Chlorcarbonylisocyanat, ClCO(NCO) (**3**)^{7, 8)}, in geringen Mengen an, wenn man mit einem großen Phosgen-Überschuß arbeitet.

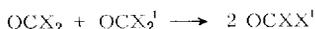


3



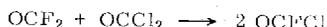
1

Wie unsere Versuche zeigten, läuft die Reaktion von **3** zu **1** offensichtlich viel rascher ab als die erste Substitution, so daß bei stärkerem Auftreten von **2** bzw. **3** – bei Verwendung des entsprechenden Phosgens im Überschuß – auch eine unerwartete Kommutierungsreaktion (Umverteilung) eine Rolle zu spielen schien.



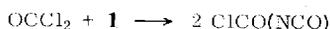
Auch bei dem Versuch, **2** nach der Vorschrift von *Glemser* et al.⁹⁾ aus Siliciumtetraisoocyanat und Fluorphosgen zu erhalten, stellten wir fest, daß bei Befolgen der mitgeteilten Vorschrift fast ausschließlich **1** entstand. Erst wenn ein sechsfacher Überschuß an Fluorphosgen zugesetzt wurde, konnte auch **2** erhalten werden.

Bei den folgenden Experimenten zeigte sich, daß die angegebene Kommutierung allgemein bei Carbonyl(pseudo)halogeniden auftritt und damit einen eleganten Zugang zu den gemischt substituierten Phosgenabkömmlingen eröffnet. So erhält man mit 30proz. Ausbeute Chlorcarbonylfluorid aus einem Gemisch von Phosgen und Fluorphosgen im Molverhältnis 1 : 1.



Gegenüber den bisherigen Methoden scheint uns dieser Weg der präparativ günstigste zu sein.

Das in der Salzschnmelze hergestellte **1** läßt sich bei 180°C im Autoklaven mit 56proz. Ausbeute zu **3** kommutieren, das leicht abzutrennen ist.



3

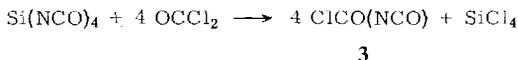
3 ist eine wasserklare, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die zuerst von *Gottardi* und *Henn*⁷⁾ durch Photolyse von Chlorisocyanat, Cl-NCO , und später von *Hagemann*⁸⁾ durch vorsichtige Hydrolyse von Trichlormethylisocyaniddichlorid, $\text{Cl}_3\text{C-N=CCl}_2$, erhalten wurde.

⁷⁾ *W. Gottardi* und *D. Henn*, *Monatsh. Chem.* **100**, 1860 (1969).

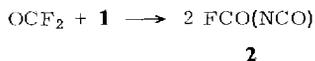
⁸⁾ *H. Hagemann*, *Angew. Chem.* **86**, 906 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 832 (1971).

⁹⁾ *O. Glemser*, *U. Biermann* und *M. Fild*, *Chem. Ber.* **100**, 1082 (1967).

Uns gelang darüber hinaus die Darstellung von **3** aus Siliciumtetracyanat und Phosgen (Molverh. 1 : 6) bei 250°C mit einer Ausbeute von 54%.



Schließlich fanden wir durch Kommutierung von **1** mit Fluorphosgen eine Synthese für **2**, die uns als die bislang präparativ günstigste erscheint und mit quantitativer Ausbeute abläuft.

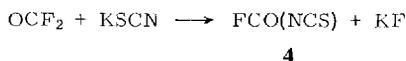


Da das ¹⁹F-Kernresonanzsignal von **2** bei 19.5 ppm (CFCl₃ äußerer Standard) bei Raumtemp. sehr breit ist, jedoch beim Abkühlen auf -60°C scharf wird⁹⁾, liegt die Vermutung nahe, daß das Fluoratom in **2** ausgetauscht wird und evtl. durch eine starke Lewisäure wie z. B. Arsenpentafluorid abgespalten werden kann.

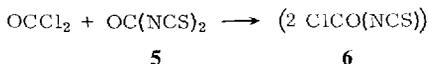


Bei der Reaktion der Ausgangssubstanzen in Chlortrifluormethan entsteht bei -78°C ein farbloser feinkristalliner Niederschlag, der aber bei -20°C wieder zerfällt. Lediglich im IR-Spektrum kann man bei -60°C die dem AsF₆⁻-Ion zuzuschreibenden Banden bei 700 bzw. 400 cm⁻¹ feststellen. Bei allen anderen Identifizierungsversuchen fanden wir nur die Ausgangssubstanzen.

Während *Anders* und *Malz*¹⁰⁾ erstmalig die Darstellung von Carbonyldiisothiocyanat (**5**) durch Reaktion von Phosgen mit Trimethylsilylisothiocyanat gelang, erhielten wir diese Substanz neben Fluorcarbonylisothiocyanat (**4**) im Mengenverhältnis 9 : 76 beim Einleiten von Fluorphosgen in eine 20proz. Lösung von Kaliumrhodanid in LiCl/KCl-Schmelze^{6, 11)}.



Ebenso wie **1** läßt sich **5** jedoch auch aus Phosgen in der eben genannten Salzschmelze (6.5 Gew.-% KSCN) bei 400°C mit ca. 84% Ausbeute darstellen. Das Produkt, eine zu Tränen reizende, hydrolyseempfindliche Substanz, die sich bereits bei Raumtemp. bei längerem Stehenlassen rot verfärbt, zersetzt sich dabei rasch, wenn man sie nicht mit Inertgas austrägt. Auch die Schmelze verfärbt sich und schäumt stark. Im Gegensatz zur Bildung von **3** bei der analogen Reaktion von Phosgen mit Cyanaten entsteht das Chlorcarbonylisothiocyanat, ClCO(NCS) (**6**), hierbei nicht. Auch der Versuch, **6** durch Kommutierung von **5** mit Phosgen darzustellen, ist uns bisher nicht gelungen.



¹⁰⁾ *Farbenfabriken Bayer AG* (Erf. *B. Anders* und *H. Malz*), D.B.P. 1215144 (28. 4. 1966) [C. A. **65**, 3908 b (1966)].

¹¹⁾ Dissertation *W. Verbeek*, Univ. Göttingen 1967.

Experimenteller Teil

Die ^{19}F - bzw. ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät C-60 HL der Fa. Japan Electron Optics Lab. Ltd., die IR-Spektren mit dem Gerät 457 der Fa. Perkin-Elmer und die Massenspektren mit einem CH 7-Gerät der Fa. Varian-MAT aufgenommen.

Carbonyldiisocyanat (1): In einer entwässerten Schmelze von 984 g Lithiumchlorid und 939 g Kaliumchlorid¹⁵⁾ wurden 172 g (2.1 mol) trockenes Kaliumcyanat gelöst. Bei 450°C wurde unter gelindem Rühren ein starker Phosgenstrom eingeleitet. Nach 3 h wurden weitere 172 g Kaliumcyanat zugegeben und weitere 4 h Phosgen eingeleitet, insgesamt 426 g. Die in einer auf -78°C gekühlten Falle aufgefangenen Produkte wurden destilliert. 337 g nicht umgesetztes Phosgen, 2 g Chlorcarbonylisocyanat (3) und 76 g Carbonyldiisocyanat (1), Sdp. 104°C, wurden erhalten, was einer Ausb. von 75.6% und einem Umsatz von 20.9% entspricht. Die Produkte wurden anhand bekannter physikalischer Daten und durch Analyse identifiziert.

Bei zu hoher Cyanat-Konzentration beginnt die Schmelze zu schäumen und es tritt in verstärktem Maße Zersetzung von 1 ein, die insbesondere durch Austragen aus dem Reaktionsgefäß durch den starken Phosgenstrom vermindert wird. 1 zersetzt sich unter CO_2 -Abspaltung zu einem hellgelben Polymeren, das auf der Schmelze schwimmt und annähernd die der Formel $(-\text{NCN}-\text{CO}-)_x$ entsprechende Zusammensetzung hat. Ein ebensolches Polymeres konnten wir¹⁶⁾ früher aus der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)carbodiimid mit Fluor- bzw. Chlorphosgen erhalten.

Chlorcarbonylisocyanat (3)

a) *Durch Kommutierung von Carbonyldiisocyanat (1) mit Phosgen:* Auf 23.5 g monomeres 1 (0.196 mol) wurden über eine Hochvakuumapparatur 50 g Phosgen in einem Stahlautoklaven aufkondensiert (0.505 mol). Nach dem Auftauen wurde 1 h auf 100°C, eine weitere h auf 150°C und sodann 68 h auf 180°C erwärmt. Nach Beenden der Reaktion wurden die flüchtigen Anteile in eine auf -196°C gekühlte Falle abgezogen und über eine 40-cm-Kolonnen aufdestilliert. 39.5 g Phosgen, 12.5 g 3 (0.199 mol, Sdp. 63°C) und 2 g 1 wurden erhalten, was einer Ausb. von 56.3% 3, bez. auf umgesetztes Phosgen, entspricht. Im Autoklaven befand sich gelblicher polymerer Rückstand.

b) *Durch Umsetzung von Siliciumtetracyanat mit Phosgen:* Auf 19.6 g (0.1 mol) Siliciumtetracyanat, nach Brauer¹⁷⁾ aus Silbercyanat und Siliciumtetrachlorid hergestellt, wurden in einem Autoklaven 64 g Phosgen aufkondensiert (0.647 mol). Es wurde 1 h auf 100°C, 1 h auf 180°C und 60 h auf 250°C erwärmt. Die flüchtigen Anteile wurden abgezogen und destilliert: 5 g Phosgen, 6 g Siliciumtetrachlorid (0.035 mol) und 7 g 3 (0.067 mol) wurden erhalten, Ausb. 54%, bez. auf umgesetztes Phosgen.

Fluorcarbonylisocyanat (2) gewannen wir wie bei der Darstellung von 3 durch Kommutierung. 45 g 1 (0.4 mol) und 49 g Fluorphosgen (0.74 mol) wurden 1 h auf 100°C und 48 h 180°C erwärmt. Bei der Destillation wurden 36 g Fluorphosgen (0.546 mol), 35 g 2 (0.394 mol, Sdp. 26°C) und 3.3 g 1 erhalten, was einem Umsatz von 49% und einer Ausb. von 100%, bez. auf umgesetztes Fluorphosgen, entspricht.

Carbonyldiisothiocyanat (5): In 1500 g einer LiCl/KCl-Schmelze wurden 97 g (1 mol) trockenes Kaliumrhodanid gelöst und unter leichtem Rühren innerhalb von 2 h 90 g (0.92 mol) Phosgen eingeleitet. Die Schmelze verfärbte sich gelb und begann zu schäumen. Der Schaum konnte nach kurzem Abstellen des Phosgenstromes jeweils wieder in die Schmelze einge-

¹⁵⁾ W. Sundermeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **313**, 290 (1962).

¹⁶⁾ W. Sundermeyer und J. Stenzel, unveröffentlicht.

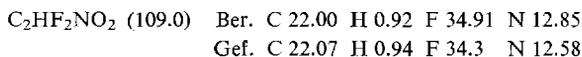
¹⁷⁾ G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 1, S. 623, Ferdinand Enke, Stuttgart 1960.

rührt werden. Die in einer Vorlage (-78°C) aufgefangenen Produkte wurden destilliert, wobei 76 g (0.78 mol) Phosgen und 17 g **5** (0.118 mol, Sdp. $83^{\circ}\text{C}/16$ Torr) erhalten wurden. Das entspricht einem Umsatz von 15% und einer auf umgesetztes Phosgen bezogenen Ausb. von 84.5%.

Fluorcarbonylthiocyanat (4): 20 g **5** (0.139 mol) und 20 g Fluorphosgen (0.139 mol zusätzlich 0.165 mol Überschuß) wurden 24 h auf 50°C im Stahlautoklaven erwärmt. Die flüchtigen Anteile wurden in eine Falle (-196°C) abgezogen und über eine 20-cm-Vigreuxkolonne destilliert. Dabei fielen an: 17.5 g Fluorphosgen (0.102 mol + 0.165 mol Überschuß) und 5 g **4** (0.0475 mol), entspr. einem Umsatz von 27% und einer Ausb. von 64%, bez. auf umgesetztes Fluorphosgen.

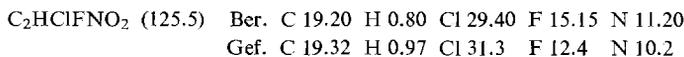
Iminodicarbonsäuredifluorid (7): In einem Stahlautoklaven wurden auf 4 g (0.045 mol) **2** 0.9 g (0.045 mol) trockener Fluorwasserstoff kondensiert. Nach dem Auftauen und Abziehen geringer flüchtiger Anteile (**2**) verblieb eine farblose Flüssigkeit mit Schmp. 4°C , die sich beim Erwärmen mit dem Fön unter HF-Abspaltung zersetzte, sich aber durch Lösen in Methylenchlorid und anschließendes Ausfrieren reinigen ließ.

IR (Methylenchlorid): 3380 νNH ; 1905, 1880, 1855, 1825 νCO ; 1515 νNCO ; 1295, 1260, 1228; 1262 νCF ; 1039, 992, 652, 645, 605 cm^{-1} . — MS (70 eV): Molekülpeak wurde beobachtet 109 M^+ , 89 (100%, COFNCO^+), 70 (93.4%, CONCO^+), 47 (96.2%, COF^+), 42 (81%, NCO^+), 28 (36.6% CO^+), 20 (25%, HF^+). — ^{19}F -NMR (CFCl_3): $\delta = -1.78$ ppm, d, $J = 5$ Hz. — ^1H -NMR (TMS): $\delta = -8.65$ ppm, s.



Iminodicarbonsäurechloridfluorid: An einer Hochvakuumapparatur wurden in eine Glasrirsche 4 g **2** (0.045 mol) und 1.6 g (0.045 mol) trockener Chlorwasserstoff einkondensiert. Beim vorsichtigen Auftauen bilden sich farblose Kristalle, die sich an der Luft gelblich verfärben und zerfließen, im abgeschlossenen Gefäß jedoch lange haltbar sind. Sie können bei 50°C i. Hochvak. sublimiert werden.

IR (Methylenchlorid): 3385 νNH ; 2345, 2260, 1906; 1884, 1842, 1825 νCO ; 1795, 1769; 1490, 1515, 1467 νNCO ; 1170, 1133, 1120 νCF ; 1060, 989, 844 νCCl ; 638, 595 cm^{-1} . — MS (70 eV): Molekülpeak war nicht zu beobachten, da die Substanz nicht direkt in die Ionenquelle eingegeben werden konnte. Das unterschiedliche Zerfallsschema der drei Iminodicarbonsäurehalogenide deutet auf verschiedene Substanzen. 89 (100%, COFNCO^+), 70 (79.6%, CONCO^+), 47 (68.9%, COF^+), 44 (23.9%, CO_2^+), 42 (39.2%, NCO^+), 37 (434%, HCl^+), 28 (38%, CO^+). — ^{19}F -NMR (CFCl_3): $\delta = -1.07$ ppm, d, $J = 5$ Hz. — ^1H -NMR (TMS): $\delta = -9.50$ ppm, s.



Iminodicarbonsäurebromidfluorid: Bei Versuchsführung wie vorstehend bilden sich stark hygroskopische, an der Luft zersetzliche Kriställchen, die i. Hochvak. bei 50°C sublimiert wurden.

IR (Methylenchlorid): 3375 νNH ; 2342, 2260; 1880, 1865, 1850, 1820, 1805 νCO ; 1485, 1475 νNCO ; 1260; 1170, 1120 νCF ; 1060, 984, 908, 868, 825, 625, 590 cm^{-1} . — MS (70 eV): 89 (100%, COFNCO^+), 81 (57%, Br^+), 70 (89.4%, CONCO^+), 47 (92.6%, COF^+), 44 (39.4%, CO_2^+), 42 (50%, NCO^+), 28 (68%, CO^+). — ^{19}F -NMR (CFCl_3): $\delta = -0.57$ ppm, d, $J = 5$ Hz. — ^1H -NMR (TMS): $\delta = -9.44$ ppm, s.

