

Darstellung und Eigenschaften von Chlorisocyanat

(Beiträge zur Chemie der Kohlensäurederivate; 1. Mitt.)

Von

E. Nachbaur* und W. Gottardi

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. November 1965)

Die Darstellung von Chlorisocyanat durch Vakuum-Thermolyse von Trichlor-isocyanursäure wird beschrieben, einige physikalische Eigenschaften der neu dargestellten Verbindung werden mitgeteilt. Ihre Reaktionen mit Wasser, Alkali, Ammoniak und Äthanol werden untersucht. An Hand des IR-Spektrums werden Aussagen über die Struktur der Verbindung gemacht.

Chloro-isocyanate has been prepared for the first time by vacuum thermolysis of trichloro-isocyanuric acid; some of its physical properties have been determined. Its reactions with water, alkali, ammonia and ethanol have been investigated. Based on the infrared spectrum of the novel compound, the molecular structure is discussed.

Bereits 1930 versuchten *Birckenbach* und *Linhard*¹ die Pseudohalogene Chlor-, Brom- und Jodisocyanat (X-NCO, X = Cl, Br bzw. J) darzustellen. Sie gingen dabei von Silbercyanat aus, dessen Suspension in Äthylchlorid sie bei -80°C mit den freien Halogenen umsetzten. Dabei isolierten sie nur in der Reaktion mit Jod das gesuchte Produkt, J-NCO; bei Verwendung von Chlor oder Brom jedoch erhielten sie Dimere der gesuchten Verbindungen, nämlich die entsprechenden N-Dihalogen-N'-carbonylharnstoffe der Formel $\text{X}_2\text{N-CO-NCO}$.

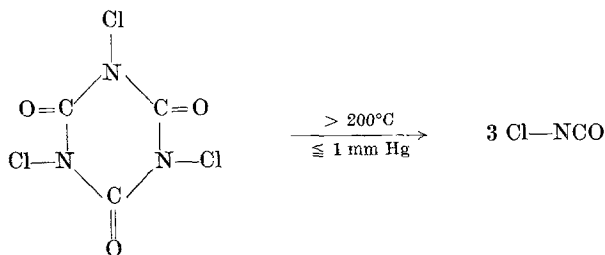
Unsere Synthese von Chlorisocyanat verwendet als Ausgangssubstanz Trichlorisocyanursäure, die ein cyclisches Trimeres der gesuchten Ver-

* Auszugsweise vorgetragen auf der Vortragstagung des VÖCh am 28. Sept. 1965 in Graz.

¹ *L. Birckenbach* und *M. Linhard*, Ber. dt. Chem. Ges. **63**, 2528 (1930).

bindung darstellt. *Chattaway* und *Wadmore*² haben für diese Verbindung den Schmelzpunkt 245° C angegeben, den wir nicht bestätigen konnten. Nach unseren Untersuchungen mit einer Kofler-Apparatur beginnt die Substanz bereits ab 130° C in derben Körnern zu sublimieren und schmilzt zum allergrößten Teil bei 200° C, die wenigen in der Schmelze verbleibenden Kristalle verschwinden endgültig bei 240° C, aber schon ab 220° C läßt sich deutlich ein Absieden der Schmelze vom Objektträger beobachten. Dieses Verhalten weist auf eine Zersetzung der Substanz hin, die denn auch von einer thermogravimetrischen Analyse bestätigt wurde: bis 190° zeigt das Thermogramm eine Gerade, mit Schmelzbeginn aber erfolgt ein steiler Abfall der Kurve, d. h. rascher Substanzverlust, der bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5°/min und einer Probenmenge von 150 mg bei ungefähr 300° C beendet ist (Rückstand: < 5% der Ausgangsmenge).

Eine genaue Untersuchung der Thermolyse von Trichlorisocyanursäure ergab nun, daß, je nach dem während der thermischen Zersetzung der Substanz herrschenden Arbeitsdruck, verschiedene Endprodukte erhalten werden können. In der vorliegenden Arbeit soll über die Thermolyse im Vakuum, d. h. bei Drucken ≤ 1 mm Hg berichtet werden. (Über die Thermolyse bei Normaldruck wird in einem späteren Beitrag Mitteilung gemacht.) Thermolysiert man Trichlorisocyanursäure bei 200° C und darüber und Drucken von 1 mm Hg oder darunter, so erhält man in praktisch quantitativer Ausbeute entsprechend nachstehender Gleichung Chlorisocyanat:



Diese Reaktion stellt eine thermische Depolymerisation dar, wie sie bereits aus der Darstellung von Cyansäure aus Cyanursäure bekannt ist. Chlorisocyanat, das im festen Zustand eine fast farblose Substanz darstellt, schmilzt bei $-98,5^\circ \text{C}$ zu einer leicht beweglichen, schwach gelb-grünen Flüssigkeit; ihr Geruch erinnert stark an Chlorstickstoff.

Aus der durch Dampfdruckmessungen ermittelten Tensionsgleichung $\log p = \frac{-1390}{T} + 7,94$ errechnet sich ein Sdp. von $+1,6^\circ \text{C}$. Eine

² *F. D. Chattaway* und *J. W. Wadmore*, J. Chem. Soc. [London] **81**, 200 (1902).

direkte Bestimmung des Sdp. war nicht möglich, da bei Anwärmen der Substanz auf 0° C Zersetzung stattfindet, wobei neben Chlorstickstoff ein weißes Polymeres von unterschiedlichem Chlorgehalt (10—25%) entsteht. Trichlorisocyanursäure, die ebenfalls als mögliches Polymerisationsprodukt in Frage käme, konnte in den erwähnten Zersetzungsprodukten nicht gefunden werden.

Die mittlere molare Verdampfungswärme wurde zu $L = 6357$ cal/Mol bestimmt, die Troutonsche Konstante errechnete sich zu 23,1; sie weist auf eine nur geringe Assoziation in flüssiger Phase hin. Das Molekulargewicht wurde aus der Dampfdichte zu 78,1 (ber. 77,47) bestimmt, was beweist, daß die gasförmige Substanz bei Zimmertemperatur monomolekular vorliegt.

Die Bandenkonturen des IR-Spektrums von Cl—NCO in der Gasphase im Bereich von 4000—400 cm^{-1} stehen in Übereinstimmung mit der Annahme einer gewinkelten Struktur analog der von Cyansäure, wobei die Atome N—C—O praktisch auf einer Geraden liegen. Damit wäre die Punktgruppe, zu der diese Struktur gehört, mit C_s zu bezeichnen. Das Molekül enthält einzig eine Symmetrieebene und kann sozusagen als symmetrischer Kreisel betrachtet werden, d. h. sämtliche beobachtbare Banden der Type A' sind Hybridbanden, mit jeweils wechselnden Anteilen von Parallel- und Senkrecht-Komponenten, während die einzige Grundschiwingung vom Typ A'' eine reine Senkrechtbande darstellt. Die beobachteten Grundschiwingungen bei 2217, 1307 und 710 cm^{-1} mit überwiegendem Parallelbandencharakter (der Abstand der P- und R-Maxima beträgt ca. 14 cm^{-1}) wurden der antisym. und sym. NCO-Valenzschwiwingung bzw. der N—Cl-Valenzschwiwingung zugeordnet. Die einzige beobachtbare starke Bande mit Senkrechtcharakter bei 566 cm^{-1} dürfte wohl der NCO-Deformationsschiwingung (out-of-plane) zuzuordnen

Tabelle 1. Vergleichende Zusammenstellung einiger Grundschiwingungen von Cyansäure, Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Chlorderivate in cm^{-1}

H—NCO ³ (gasf.)	Zuordnung	Cl—NCO (gasf.)	H—N ₃ ⁴ (gasf.)	Zuordnung	Cl—N ₃ ⁵ (in Ar-Matrix bei 4°K)
3531	N—H st	—	3336	N—H st	—
2274	NCO antisym. st	2217	2140	N ₃ antisym. st	2060, 2072
1327	NCO sym. st	1307	1274	N ₃ sym. st	1144
—	N—Cl st	710	—	N—Cl st	721, 724
(670)	NCO-def.	566	672	N ₃ -def.	520

³ G. Herzberg und C. Reid, Disc. Faraday Soc. **9**, 92 (1950).

⁴ D. A. Dows und G. C. Pimentel, J. Chem. Physics **23**, 1258 (1955).

⁵ D. E. Milligan und M. E. Jacox, J. Chem. Physics **40**, 2461 (1964).

sein. Ein Vergleich der antisym. NCO-Schwingungen in Cyansäure und Chlorisocyanat, wie auch der antisym. N₃-Schwingungen in Stickstoffwasserstoffsäure und Chlorazid (s. Tab. 1) zeigt deutlich eine Verschiebung der genannten Banden gegen höhere Wellenlängen im Falle der Halogenderivate, was wohl auf die stark elektronenziehende Wirkung des Chloratoms zurückzuführen ist.

Das UV-Spektrum von Chlorisocyanat zeigt in CCl₄ als Lösungsmittel eine einzige Bande bei 267 m μ , in Cyclohexan als Lösungsmittel eine einzige, etwas breitere Bande bei 253 m μ .

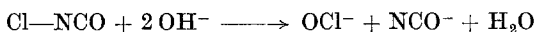
Die chemischen Eigenschaften von Chlorisocyanat bringen sehr deutlich den bifunktionellen Charakter des Moleküls zum Ausdruck. So reagiert es einerseits als typisches Pseudohalogen, wobei vor allem die oxydierenden Eigenschaften zur Geltung kommen, andererseits aber als echtes Isocyanat mit all seinen Additionsreaktionen.

Bei der Reaktion mit Wasser kommt es zu einer Addition, wobei intermediär die instabile N-Chlorcarbamidsäure entsteht, die sofort weiter zerfällt zu Kohlendioxid und Chloramin.



Bei einem Reaktions-pH-Wert von 6 bis 7 läßt sich allerdings nur Dichloramin als Folgeprodukt nachweisen, da der Existenzbereich von Chloramin nur bis zu einem pH-Wert von 8 reicht.

Mit starken Laugen reagiert Chlorisocyanat als Pseudohalogen, indem es zu Hypochlorit und Cyanat disproportioniert:

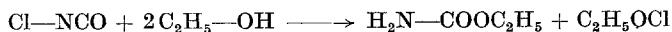


Leider läßt sich diese Reaktion nicht quantitativ verfolgen, da auch schon im alkalischen Medium eine langsame Oxydation von Cyanat durch Hypochlorit stattfindet.

Läßt man Chlorisocyanat und Ammoniak in einer Gasphasenreaktion aufeinander einwirken, so kommt es zu einer explosionsartigen Reaktion unter Lichterscheinung und gleichzeitiger Abscheidung einer weißen Festsubstanz, die in der Hauptsache aus Ammonchlorid besteht und nur in Spuren das zu erwartende Additionsprodukt, Harnstoff, enthält.



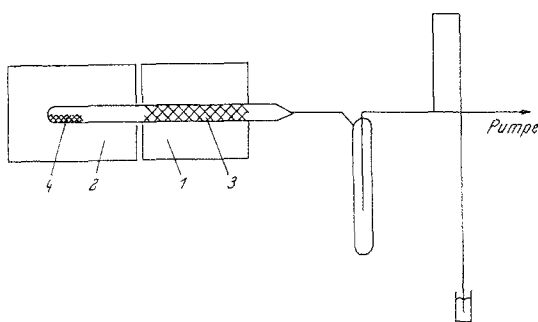
Wird diese Reaktion jedoch in einem inerten Lösungsmittel, wie Benzol, durchgeführt, so steigt die Ausbeute an Harnstoff auf über 50%. Bei der Reaktion von Chlorisocyanat mit Äthanol kann man glatt in fast quantitativer Ausbeute Urethan isolieren:



Experimenteller Teil

Darstellung von Chlorisocyanat

10 g Trichlorisocyanursäure werden in das 40 cm lange, einseitig verschlossene Pyrexglasrohr (Durchm. 25 mm, Abb. 1) eingefüllt und die ganze Apparatur auf einen Druck von 1 mm Hg oder darunter evakuiert. Nachdem der Röhrenofen I die während der Darstellung konstant zu haltende Temperatur von 300—320° C erreicht hat, wird der Ofen II auf 150° C erhitzt und seine Temp. in den folgenden 3 bis 5 Stdn. langsam auf 200° C gesteigert. Dabei kommt es zu einer Depolymerisation der absublimerenden Trichlorisocyanursäure in der heißen Zone von Ofen I und das Reaktionsprodukt schlägt sich



- 1... Ofen I
- 2... Ofen II
- 3... Füllkörper
- 4... Ausgangssubstanz

Abb. 1. Apparatur zur Darstellung von Cl—NCO

als Festsubstanz in der dem Reaktionsrohr angeschlossenen, auf —196° C gekühlten Gasfalle nieder. Sublimationsrückstand: 200—500 mg. Sowohl von nicht kondensierbaren als auch kondensierbaren Verunreinigungen (Cl₂, CO₂) konnten nur Spuren festgestellt werden, so daß die Ausbeute an Chlorisocyanat über 90% d. Th. liegt. Die Reinigung der Substanz erfolgte durch Vakuumdestillation.

CINCO. Ber. Cl 45,75, MG 77,47. Gef. Cl (gravimetr.) 45,55, MG (Dampfdichte) 78,1.

Bestimmung der physikalischen Eigenschaften

Die Dampfdruckbestimmungen wurden gravimetrisch durchgeführt, da eine manometrische Bestimmung wegen der Reaktion von Chlorisocyanat mit Hg nicht möglich war. Die Bestimmung des Schmp. erfolgte im Vak., zur Temperaturmessung wurden Eisen—Konstantan-Thermoelemente verwendet.

Das IR-Spektrum wurde mit einem Perkin-Elmer Spektrometer Modell 337, das UV-Spektrum mit einem Perkin-Elmer Spektrometer Modell 137 aufgenommen.

Reaktionen von Chlorisocyanat

a) mit Wasser: 50—100 mg Chlorisocyanat, gelöst in 50 ml absol. CCl₄, werden mit Wasser geschüttelt. Die getrocknete organische Phase zeigt im

UV-Spektrum eine einzige bei 262 μ liegende, dem Dichloramin⁶ zugehörige Bande, die wäßrige Phase liefert einen positiven Carbonatnachweis.

Die jodometrische Chlorbestimmung in wäßrigen Lösungen von Chlorisocyanat liefert auch bei raschem Arbeiten einen Fehlbetrag von 12%, verglichen mit gravimetrischen Chloranalysen, was nur mit einer rasch verlaufenden Zersetzung der entstandenen N—Cl-Verbindungen erklärt werden kann.

b) *mit Alkali*: Mit trockenem N₂ verdünntes Chlorisocyanat wird bei 0° C in 2*n*-NaOH eingeleitet; dabei entsteht eine tief gelb gefärbte, stark oxydierende Lösung, deren Farbe langsam ausbleicht (Oxydation von Cyanat durch Hypochlorit!) und die qualitativ eindeutig die Reaktionen auf Hypochlorit und Cyanat liefert.

c) *mit Ammoniak*: 0,266 g Chlorisocyanat, gelöst in 50 ml absol. Benzol, werden mit einer Lösung von 1 g NH₃ in 100 ml absol. Benzol (gesätt. Lösung!) bei 20° zur Reaktion gebracht. Die ausgeschiedene weiße Festsubstanz wurde mit Wasser aufgenommen und der Gehalt an Harnstoff durch Fällung mit Xanthydrol nach *Kiser*⁷ bestimmt. Ausb. 0,689 g Xanthydrylharnstoff, entsprechend 0,1 g Harnstoff (58% d. Th.).

d) *mit Äthanol*: 0,266 g Chlorisocyanat (Gas) werden mit 50 ml absol. Äthanol bei Zimmertemp. zur Reaktion gebracht. Nach kurzem Stehenlassen wird zum Sieden erhitzt und zur Entfernung von entstandenem HCl mit überschüssigem CaCO₃ versetzt. Aus der dekantierten Lösung wird das Äthanol abdestilliert und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Nach Abdampfen des Äthers verbleiben 0,26 g Urethan, Schmp. 49° C (85% d. Th.).

Darstellung der Trichlorisocyanursäure⁸

In eine Lösung von 13 g NaOH und 13 g Cyanursäure in 600 ml Wasser wird unter heftigem Rühren bei 0° C die äquivalente Menge Cl₂ eingeleitet, wobei Trichlorisocyanursäure als wasserunlösliches Reaktionsprodukt in quantitat. Ausb. ausfällt. Das Produkt wird abfiltriert, im Vak. über KOH getrocknet und zur weiteren Reinigung im Ölpumpenvakuum bei 170° C sublimiert. Die so gewonnene Substanz enthält 97—99% der ber. Menge aktives Chlor.

⁶ *F. W. Czech, R. J. Fuchs und H. F. Antzak, Anal. Chem. 33, 705 (1961).*

⁷ *R. W. Kiser, M. D. Sheilar und G. D. Johnson, Anal. Chem. 33, 314 (1961).*

⁸ *Office National Ind. de L'Azote, Belg. Pat. 611276 (1961).*