

Zur Chemie des Chlorisocyanates, 1. Mitt.:

Polymerisation, thermisches Verhalten und Photolyse

Von

W. Gottardi und D. Henn

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

(Eingegangen am 21. Juli 1969)

Es wird auf Grund der Untersuchung der Polymerisation, des thermischen Verhaltens und der Photolyse der Stabilitätsbereich von Chlorisocyanat, $\text{Cl}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, umgrenzt und dadurch die Möglichkeiten der Aufbewahrung und Verwendung für Reaktionen mit anderen Substanzen aufgezeigt.

Chemistry of Chloro-isocyanate, I: Polymerisation, Thermic Behaviour, and Photolysis

The stability of chloro-isocyanate, $\text{Cl}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, is determined by investigating its polymerisation and thermic and photolytic behaviour. The possibilities of storing and using for reactions with other substances are discussed.

In einer früheren Mitteilung¹ wurde über die Darstellung und die Eigenschaften von Chlorisocyanat, $\text{Cl}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, berichtet. Es erwies sich als eine bei $-98,5^\circ\text{C}$ schmelzende, schwach gelbgrüne Flüssigkeit mit einem extrapolierten Siedepunkt von $+1,6^\circ\text{C}$. Eine direkte Bestimmung des Siedepunktes war infolge Zersetzung beim Anwärmen auf 0°C nicht möglich. In seinen chemischen Eigenschaften zeigte es den seiner Struktur entsprechenden bifunktionellen Charakter, einerseits durch Additionsreaktionen an die NCO-Gruppe und andererseits durch die auf der N—Cl-Bindung beruhende oxydierende Wirkung.

In dieser Mitteilung wird über Reaktionen des Chlorisocyanates berichtet, die bei Abwesenheit von anderen Reaktanten, nur durch

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

Wärme bzw. Licht katalysiert, ablaufen. Die Kenntnis der Bedingungen, unter denen diese Reaktionen stattfinden, ermöglicht es außerdem, den Stabilitätsbereich dieser verhältnismäßig unbeständigen Verbindung abzugrenzen.

Polymerisation

a) *Flüssiges CINCO*

Beim Versuch, gereinigtes CINCO aufzubewahren, zeigte sich, daß es im festen Zustand (in flüss. N₂) unbegrenzt haltbar ist, als Flüssigkeit jedoch eine von der Temperatur abhängige, mehr oder weniger rasche Zersetzung erleidet. Bereits bei — 95° C, also knapp oberhalb des Schmelzpunktes, beginnt sich die Flüssigkeit innerhalb von 2 Stunden zu trüben, und es scheidet sich ein weißer Festkörper ab. Durch langsames (etwa 3 Tage) Anwärmen auf Zimmertemperatur konnte ohne Gefahr eines Überdruckes diese Reaktion beschleunigt und ein vollständiges Abreagieren des CINCO bewirkt werden, wobei die gesamte Flüssigkeit zu einem weißen kristallinen Festkörper erstarrte. An flüchtigen Reaktionsprodukten wurden Stickstofftrichlorid und wenig CO₂ gefunden.

Die Untersuchung des entstandenen Festkörpers zeigte, daß durch Vakuumsublimation eine Auftrennung in zwei flüchtige Fraktionen und in einen nicht flüchtigen Polymerkörper zu erreichen war. Bei einer Badtemperatur von max. 50° C wurde in etwa 50% Ausbeute eine in schönen durchsichtigen Kristallen sublimierende Substanz erhalten, deren Gehalt an aktivem Chlor (45,5%), Molgewicht (155) und Schmelzpunkt (68° C) auf ein neues, mit dem bereits bekannten² N,N-Dichlor-N'-carbonylharnstoff (II*, hellgelbes Öl, Schmp. — 50° C) nicht identisches dimeres Chlorisocyanat hinwies.

Auf Grund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften ist es das noch nicht beschriebene 1,3-Dichloruretidindion (I)*. Über Eigenschaften und Reaktionen dieser neuen Verbindung wird in der 3. Mitteilung berichtet werden.

Der Rückstand der bei 50° C erfolgten Sublimation, der einen wechselnden Chlorgehalt (25—35%) hatte, wurde einer weiteren Sublimation unterworfen. Bei Temperaturen über 100° C konnte daraus ein kristallines Produkt erhalten werden, das jedoch nicht einheitlich war. Das IR-Spektrum wies neben Banden, die der Tri- und Dichlorisocyanursäure zugeordnet werden können, auch Banden im Bereich der asymm. NCO-Schwingung (2250 cm⁻¹) auf und zeigte das Vorhandensein von niedermolekularen und daher flüchtigen Polymeren mit freien NCO-Gruppen an. Durch Behan-

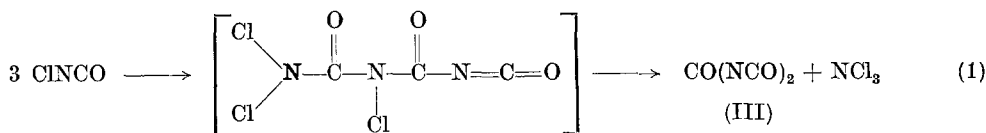
* Die Konstitutionsformeln sind auf S. 1864—1865 zusammengefaßt.

² L. Birckenbach und M. Linhard, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2528 (1930).

deln mit Chlorwasser und Sublimation wurde schließlich ein Gemisch von Tri- und Dichlorisocyanursäure erhalten. Dichlorisocyanursäure dürfte von einer Verunreinigung des CINCO durch Cyansäure herrühren, sie kann aber auch durch partielle Hydrolyse der Trichlorisocyanursäure entstanden sein.

Das Vorhandensein des ringförmigen Trimeren des Chlorisocyanates konnte auch auf folgende Weise sichergestellt werden:

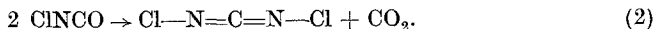
Der Rückstand der bei 50° C erfolgten Sublimation wurde mit absol. Alkohol aufgeköcht und heiß filtriert. Der Filtrationsrückstand lieferte nach Extraktion mit heißem Wasser reine Cyanursäure. Die Entstehung des zurückbleibenden, noch immer chlorhaltigen Polymerkörpers und des Chlorstickstoffes, der bei der bei 50° C erfolgten Sublimation frei wird, dürfte auf derselben Reaktion beruhen, die bei der Thermolyse von Trichlorisocyanursäure bei Normaldruck angenommen wurde und zu Carbonylisocyanat (III) und NCl₃ führt³:



Als instabiles Zwischenprodukt kann 1,1,3-Trichlor-5-carbonylbiuret (das kettenförmige Isomere der Trichlorisocyanursäure) angenommen werden.

Das äußerst reaktive Carbonylisocyanat (III) polymerisiert sich, zum Teil zusammen mit Chlorisocyanat, zum nicht flüchtigen und oxydierenden Polymerkörper.

In den durch Vakuumthermolyse dieser Substanz erhaltenen Produkten konnte III IR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden. Für das bei der Polymerisation von flüssigem CINCO in geringer Menge entstehende CO₂ kann folgende, von Isocyanaten bekannte und zu Carbodiimiden führende Reaktion angenommen werden:



Das dabei zu erwartende (unbekannte) N,N'-Dichlorcarbodiimid wurde aber nicht gefunden und dürfte in dem nicht definierbaren polymeren Rückstand enthalten sein.

b) Gasförmiges CINCO

Bei Zimmertemperatur und Lichtausschluß ist gasförmiges CINCO zum Unterschied von flüssigem CINCO unbegrenzt haltbar. Allerdings ist dabei eine vom CINCO-Druck abhängige, mehr oder weniger starke Polymeri-

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

sation zu beobachten, wobei sich I in schönen großen Kristallen an der Kolbenwandung absetzt.

Bei höheren Drücken sind dabei ziemlich hohe Verluste an monomerem Chlorisocyanat zu verzeichnen. So waren nach 10täg. Stehen bei 400 Torr Anfangsdruck etwa 70% des eingesetzten CINCO dimerisiert, während derselbe Versuch bei 100 Torr CINCO nur eine zu vernachlässigende Menge an I lieferte.

Thermisches Verhalten

CINCO ist, wie schon aus der Darstellungsweise hervorgeht, bei 300—320° C und 1 Torr stabil. Weitere Untersuchungen der thermischen Stabilität zeigten, daß CINCO bei diesem Druck bis zu 350° C beständig ist. Oberhalb dieser Temperatur tritt, erkennbar am zunehmend entstehenden CO₂, Zersetzung ein; bei Temperaturen über 420° C konnte IR-spektroskopisch nur mehr CO₂ und kein CINCO mehr nachgewiesen werden. Der Weg zur Bildung von CO₂ sowie die anderen Produkte der Thermolyse wurden nicht untersucht.

Untersuchungen von gasförmigem CINCO bei höheren Drücken zeigten, daß der Stabilitätsbereich auf niedrigere Temperaturen beschränkt ist. Während auf 200 Torr CINCO eine Temperatur von 100° C ohne Einwirkung war, hatte eine Temperatur von 200° C auf 50 Torr bereits vollständige Zersetzung zur Folge. Als Reaktionsprodukt wurde III gefunden, welches nach Gl. (1) entstanden sein dürfte. 10 Torr CINCO erfordern bei 200° C praktisch keine Zersetzung (s. Tab. 1).

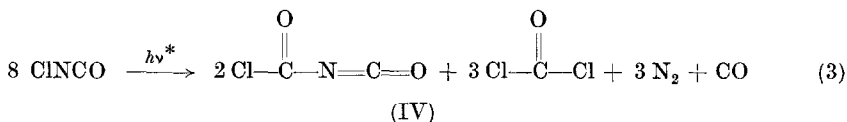
Photolyse

Chlorisocyanat ist bei Lichteinwirkung nicht stabil. Entsprechend seinem Absorptionsmaximum bei 252 m μ ist vor allem im direkten Sonnenlicht und beim Bestrahlen mit UV-Licht eine rasche photolytische Zersetzung zu beobachten. Je nach dem verwendeten Frequenzbereich kann die Reaktion in zwei Richtungen gelenkt werden.

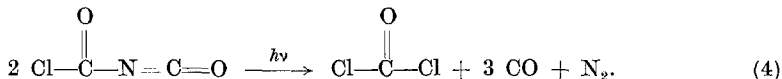
Bei direkter Bestrahlung von gasförmigem CINCO mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe werden als einzige flüchtige Reaktionsprodukte Phosgen, CO und N₂ gefunden.

Wird jedoch nur der Bereich verwendet, für den Pyrexglas durchlässig ist (über 270 m μ), so kann neben den drei oben erwähnten Reaktionsprodukten auch noch Chlorcarbonylisocyanat (IV) isoliert werden. Über diese neue, noch nicht beschriebene Verbindung wird in der 2. Mitteilung berichtet werden.

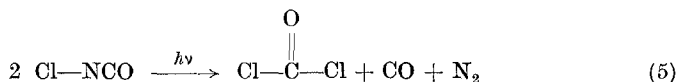
Die Reaktionsgleichung kann in diesem Fall, ohne auf den Mechanismus näher einzugehen, etwa folgendermaßen formuliert werden:



Wird jedoch auch mit kurzwelligem UV bestrahlt, so zerfällt auch Chlor-carbonylisoocyanat, das ein Absorptionsmaximum unter 200 m μ zeigt:



Als Bruttogleichung kann daher in diesem Fall



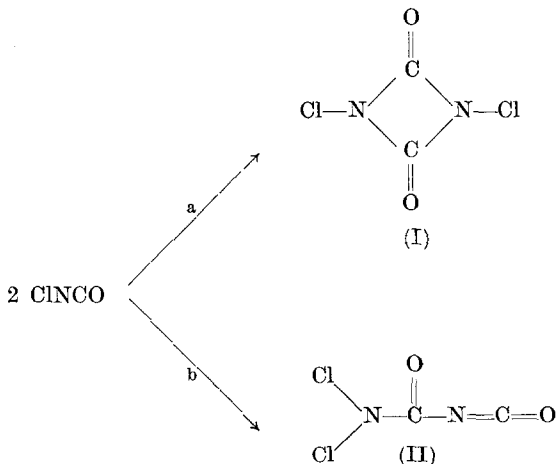
angenommen werden.

Diskussion

Infolge seiner Lichtempfindlichkeit und der hohen Tendenz, mit sich selbst zu reagieren, erweist sich ClNCO auch in Abwesenheit von anderen Reaktanten als sehr instabile Verbindung und zeigt je nach dem Aggregatzustand und der Temperatur eine verschiedene Beständigkeit.

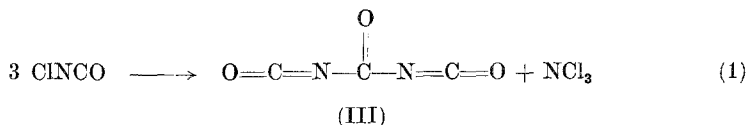
Es sind insgesamt 4 Möglichkeiten gefunden worden, wie ClNCO mit sich selbst reagieren kann:

1. Dimerisierung

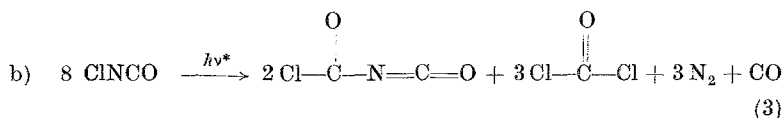
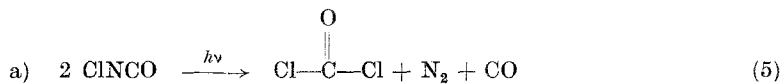


* Filter aus Pyrexglas.

2. Carbonylisocyanatbildung

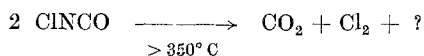


3. Photolyse



(IV)

4. Thermolyse



Im flüssigen Zustand wurden die Reaktionen 1 a, 1 b und 2 beobachtet, als Gas neben 3 und 4 auch die Reaktionen 1 a (20° C, > 100 Torr) und 2 (> 10 Torr, 200° C).

In flüssigem ClNCO ist die Dimerisierung nach 1 a die Hauptreaktion (etwa 50% Ausbeute an I), während die Reaktion 1 b nur in geringem Ausmaß stattfindet. Der entstehende N,N-Dichlor-N'-carbonylharnstoff (II), der neben I im Abdampfrückstand von flüssigem ClNCO immer nachweisbar ist (IR-Spektrum des CCl₄-Extraktes), erfährt dann eine Umpolymerisierung zu Trichlorisocyanursäure². Die Dimerisierung von gasförmigem ClNCO erfolgt praktisch nur nach 1 a.

Vollkommen stabil ist ClNCO im festen Zustand und als Gas bei Lichtausschluß, Zimmertemperatur und Drücken unter 100 Torr. Flüssiges ClNCO ist durch die verhältnismäßig rasch einsetzenden Reaktionen 1 a, 1 b und 2 besonders empfindlich, und daher ist ein längeres Stehenlassen als Flüssigkeit nicht sinnvoll.

Die Aufbewahrung von gereinigtem ClNCO erfolgt am einfachsten als Gas, wobei jedoch bei Drücken über 200 Torr infolge Dimerisierung Verluste in Kauf zu nehmen sind.

Die Reaktionen 1 a und 3 b eignen sich zur präparativen Darstellung von 1,3-Dichloruretidindion und Chlorcarbonylisocyanat, worüber demnächst berichtet werden wird.

Tabelle 1. Stabilitätsbereich von gasförmigem Chlorisocyanat

Temp., °C \ Druck, Torr	20	100	150	200	250	300	350	420
400	+ ^a							
200	+	+	— ^b					
100		+						
50		+		— ^b				
25				— ^b				
10				+				
1					+	+	+	— ^c

+ stabil

— instabil

^a Verluste infolge Bildung von (I)^b Carbonylisocyanatbildung (Gl. 1)^c CO₂-Bildung

Bei den Druck- und Temperaturwerten links von der stark ausgezogenen Linie ist Chlorisocyanat stabil.

Experimenteller Teil

Darstellung und Reinigung von CINCO

Als Grundlage zur Darstellung von CINCO dient das Verfahren von *Nachbaur* und *Gottardi*¹. In Abänderung dieses Verfahrens wurde von 20—30 g unsublimierter, trockener Trichlorisocyanursäure von 98—99% Reinheit ausgegangen. Zur vollständigen Depolymerisierung waren bei diesen Ansätzen 12—24 Stdn. erforderlich, wobei die Temp. im Ofen II (siehe Lit.¹, Abb. 1) konstant auf 180° C eingestellt war. Als Füllkörper des Reaktionsrohres wurden 5—6 g Glaswolle p. a. verwendet. Das durch flüssigen Stickstoff auskondensierte Reaktionsprodukt wurde durch einmalige Kondensation in eine auf —95° C (Aceton—CO₂) gekühlte Vakuumfalle von den leichter flüchtigen Verunreinigungen, wie Cl₂ und CO₂, befreit. Die Ausb. an so erhaltenem reinem CINCO betrug über 80% d. Th.

Polymerisation

6,71 g Chlorisocyanat wurden in einem Aceton-Kühlbad (—95° C) so lange im Dunkeln stehengelassen, bis sich dieses auf Zimmertemp. erwärmt

hatte. Die in dieser Zeit entstandene harte, weiß und kristallin aussehende Masse wurde nach Abpumpen der flüchtigen Reaktionsprodukte (CO_2 und ein Teil des entstandenen NCl_3) in einen Sublimationsapparat übergeführt (ca. 5,6 g) und einer Vakuumsublimation (0,1 Torr) unterworfen. Bei max. 50°C (Badtemp.) wurde 1,3-Dichloruretidindion (3,55 g, 52,9% d. Th.) erhalten. Der Rückstand (1,20 g) wurde 48 Std. bei langsam von ca. 95°C auf 160°C ansteigenden Badtemperaturen sublimiert. (Bei zu raschem Temperaturanstieg findet Schmelzen statt.) Das erhaltene Sublimat (0,75 g) wurde ca. 20 Min. mit eiskaltem Chlorwasser digeriert, filtriert, getrocknet (0,29 g), im Vak. sublimiert und auf Grund des IR-Spektrums als ein Gemisch von Tri- und Dichlorisocyanursäure identifiziert.

Der nicht flüchtige Rückstand (Polymerkörper, 0,41 g) wurde in der für die Chlorisocyanatdarstellung verwendeten Apparatur¹ einer Vakuumthermolysen unterworfen (Ofen I: 320°C , Ofen II: 250°C). In den flüchtigen Reaktionsprodukten wurde neben CO_2 und Cyansäure Carbonylisocyanat eindeutig nachgewiesen.

Die während der bei 50°C erfolgenden Sublimation freiwerdende Hauptmenge des gebildeten NCl_3 (1—2 g) wurde bei -196°C auskondensiert und anschließend mittels Wasserstrahlpumpe entfernt.

Thermisches Verhalten

a) Bei Drücken von 10—400 Torr

Glaskolben von ca. 1 l Inhalt wurden mit einem bestimmten Druck CINCO gefüllt, abgeschmolzen und 24 Std. bei konstanter Temp. belassen. Danach wurde der Inhalt des Kolbens IR-spektroskopisch untersucht. Im Falle von Carbonylisocyanatbildung mußte zum Teil das rasch polymerisierende Carbonylisocyanat im Vak. durch Erhitzen mit fächernder Flamme depolymerisiert werden. Die Druck- und Temperaturwerte sowie das Ergebnis sind in Tab. 1 angegeben.

b) Bei Drücken unter 1 Torr

Durch ein Reaktionsrohr aus Pyrexglas (Durchmesser 30 mm), in dem sich eine ca. 20 cm lange Schichte von 12,5 g Glaswolle befand, wurde 0,1 g CINCO (250 cm^3 , 100 Torr) strömen gelassen, wobei der Druck zu beiden Seiten des von außen durch einen Röhrenofen geheizten Füllkörpers unter 1 Torr lag. Die flüchtigen und mit flüss. N_2 kondensierbaren Reaktionsprodukte wurden IR-spektroskopisch untersucht. Die Reaktionstemperaturen und Ergebnisse sind in Tab. 1 angegeben.

Photolyse

Ein 2 l-Halskolben, durch dessen Mittelhals eine UV-Tauchlampe (Hg-Hochdruckbrenner) vakuumdicht eingeführt war, wurde mit 10 Torr CINCO gefüllt und 3 Min. bestrahlt. Hierauf wurden die Reaktionsprodukte in einer mit flüss. N_2 gekühlte Falle auskondensiert und die unkondensierbaren Gase abgepumpt. Auf Grund des IR-Spektrums bestand der kondensierbare Anteil nur aus Phosgen.

Über die Photolyse unter Verwendung eines Filters aus Pyrexglas, die zur Bildung von Chlorcarbonylisocyanat führt, wird in der 2. Mitteilung berichtet werden.