

Cyanisocyanat: Darstellung, Reaktionen und Struktur

Von

Erwin Mayer

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 12. Februar 1970)

Bei der Reaktion von AgOCN mit ClCN gebildetes polymeres Cyanisocyanat steht mit seinem Monomeren NCNCO in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht. Das thermisch stabile, äußerst hydrolyseempfindliche Cyanisocyanat wird bei Temperaturen über 140° gebildet und polymerisiert sich bei Raumtemp. bereits bei niedrigen Drücken in kurzer Zeit; seine Reaktionen mit Äthanol und Wasser werden beschrieben. Das IR-Spektrum im gasförmigen und festen Zustand wird diskutiert und für das Gas $C_{\infty v}$, für die Festsubstanz C_s -Symmetrie vorgeschlagen.

Cyanogen Isocyanate: Synthesis, Reactions and Structure

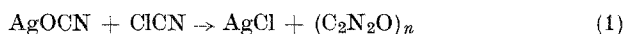
Polymeric cyanogen isocyanate formed by reaction of AgOCN with ClCN equilibrates with its monomer NCNCO. Monomeric cyanogen isocyanate is formed at temperatures above 140° and polymerizes rapidly at room temperature even at low pressures. It is thermally very stable, but extremely reactive towards moisture. Its reactions with ethanol and water are described. IR-spectra of gaseous and solid cyanogen isocyanate are discussed and interpreted in terms of $C_{\infty v}$ -symmetry for the gas and C_s -symmetry for the solid.

Die Existenz von gasförmigen Verbindungen mit der Formel C_2N_2O wurde bereits mehrmals postuliert: Basco¹ fand bei der Untersuchung der Reaktion von Cyanradikalen mit molekularem Sauerstoff mittels Blitzlichtphotolyse das Spektrum einer unbekanntes Substanz, die nur entweder aus CN- und NCO-Radikalen oder aus CN- und NCO₂-Radikalen entstanden sein konnte. Als mögliche Strukturen wurden vorgeschlagen: NCOCN, NCNCO und NCOOCN. Okamoto u. a.² untersuchten die Härtung von Stahl mit Stadtgas in Gegenwart von Cyaniden und schlugen auf Grund von theoretischen Überlegungen vor, daß C_2N_2O — vermutlich als Dicyanoxid — intermediär gebildet wird und für die beobachtete Oberflächenhärtung verantwortlich ist.

¹ N. Basco, Proc. Roy. Soc. A **283**, 302 (1965).

² Masazo Okamoto und Naoto Shirai, Tetsu-to-Hagane **39**, 1336 (1953); Chem. Abstr. **49**, 8064 e (1955).

Eigene Versuche zur Synthese von Dicyanoxid³ ergaben, daß AgOCN mit Überschuß an ClCN quantitativ nach Gl. (1) reagiert:



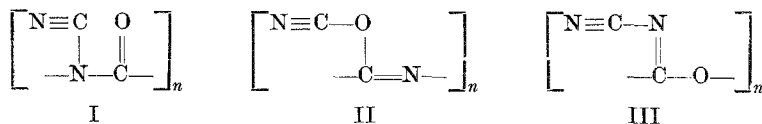
Das dabei gebildete $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_n$ depolymerisierte sich bei höheren Temperaturen zu massenspektrometrisch identifiziertem $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$. Aus dem IR-Spektrum von $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ wurde geschlossen, daß Cyanisocyanat (NCNCO), nicht das isomere Dicyanoxid $[(\text{CN})_2\text{O}]$ gebildet wurde. Dies wird durch die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Reaktionen von $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ bestätigt.

Ergebnisse und Diskussion

Charakterisierung von $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_n$

Nach Gl. (1) gebildetes $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_n$ ist gelb, amorph, äußerst feuchtigkeitsempfindlich und bei Raumtemp. nicht flüchtig. Die Substanz ist zu etwa 60% löslich in CH_3CN und kann dadurch von AgCl abgetrennt werden. Die Zusammensetzung $\{\text{C}_2\text{N}_2\text{O}\}$ wird bewiesen durch den quantitativen Umsatz bei Reaktion (1) und durch Analyse des in CH_3CN löslichen AgCl-freien Anteils. Die unterschiedliche Löslichkeit in CH_3CN läßt darauf schließen, daß nach (1) ein Polymeres mit stark variierendem Polymerisationsgrad gebildet wird.

Für $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_n$ kommen folgende Strukturformeln in Frage:



Das IR-Spektrum hängt etwas von den Versuchsbedingungen von (1) und der Löslichkeit in CH_3CN ab. Die stärksten Banden liegen jedoch stets bei 2275, 1770, 1380 und 720 cm^{-1} . Die ersten drei Banden sind charakteristisch für $\text{C}\equiv\text{N}$ -, $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}-\text{N}$ -Valenzschwingungen⁴ und lassen sich am besten durch Struktur I erklären. Gegen II und III spricht das Fehlen von starken $\text{C}=\text{N}$ - und $\text{C}-\text{O}$ -Valenzschwingungsbanden. Auch die Frequenz der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bande erlaubt, zwischen I und III zu unterscheiden: $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen, die, wie bei III, zu Doppelbindungen konjugiert sind, absorbieren zwischen 2215 und 2235 cm^{-1} , nicht konjugierte $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen, wie in I, dagegen bei etwa 30 cm^{-1} höheren Wellenzahlen⁵.

³ E. Mayer und K. Kleboth, *Angew. Chem.* **81**, 423 (1969).

⁴ L. J. Bellamy, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, Steinkopff-Verlag 1966.

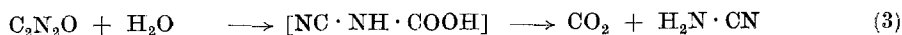
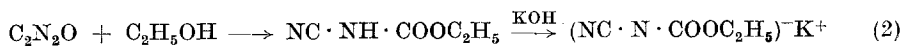
⁵ R. E. Kitson und N. E. Griffith, *Analyt. Chem.* **24**, 334 (1952).

Eigenschaften und Reaktionen von C₂N₂O

(C₂N₂O)_n depolymerisiert sich beim Erhitzen im Vak. ab 140° zu C₂N₂O, das bei Raumtemperatur nur bei niedrigen Drücken kurzzeitig beständig ist, dagegen bereits bei Drücken von einigen Torr sich wieder zu (C₂N₂O)_n polymerisiert. Die extreme Polymerisationsfreudigkeit von C₂N₂O macht die übliche Bestimmung der physikalischen Daten unmöglich. Eine qualitative Aussage über den Dampfdruck von C₂N₂O wird durch fraktionierte Kondensation im Vak. gewonnen. Gasförmiges C₂N₂O passiert eine — 20°-Falle und wird zum Teil in einer — 46°-Falle als gelbe, viskose Flüssigkeit, zum Teil in einer — 63°-Falle als weiße Festsubstanz auskondensiert. Die flüssige Phase besteht aus Polymerem und ist nicht mehr flüchtig. Die weiße Festsubstanz dagegen kann zum größten Teil wieder umkondensiert werden und besteht daher aus monomerem C₂N₂O. Da die Polymerisation in der flüssigen Phase einsetzt, ist es notwendig, Reaktionen unterhalb der Schmelzpunkttemperatur (am besten unter — 63°) durchzuführen.

C₂N₂O liegt auch in Lösungen nur bei tiefen Temperaturen als Monomeres vor. Ätherlösungen von C₂N₂O sind bei — 80° klar und farblos. Bei — 40° färbte sich die Lösung durch Einsetzen von Polymerisation gelb und nur noch 65% des gelösten C₂N₂O konnten als Monomeres abgepumpt werden. Verwendet man dagegen höherschmelzende Lösungsmittel wie Dimethoxyäthan (Schmp. — 58°), so tritt bereits beim Schmelzen des Lösungsmittels intensive Polymerisation ein, wie an der Gelbfärbung der Lösung zu erkennen ist. Bei — 20° liegt C₂N₂O quantitativ als Polymeres vor. In n-Pentan ist C₂N₂O schwer löslich.

Folgende Reaktionen erlauben, zwischen den für C₂N₂O möglichen Isomeren, Dicyanoxid und Cyanisocyanat, zu entscheiden:



Nach (2) wurde aus dem primär entstandenen N-Carbäthoxycyanamid das Kaliumsalz hergestellt, weil es gut kristallisiert und leicht identifizierbar ist. Reaktion (2) verläuft nahezu quantitativ und kann nur durch Addition von C₂H₅OH an eine Isocyanatgruppe in C₂N₂O erklärt werden. Nach Reaktion (3) wurde CO₂ mit 80% Ausbeute gebildet (bez. auf C₂N₂O). H₂N · CN wurde durch das IR-Spektrum qualitativ nachgewiesen. Die CO₂-Bildung nach (3) wird durch Addition von H₂O an eine Isocyanatgruppe in C₂N₂O erklärt. Dabei gebildete N-Cyan-carbaminsäure ist instabil und zerfällt in CO₂ und H₂N · CN. Die Reaktion ist typisch für Hydrolysereaktionen von Isocyanaten⁶.

⁶ R. G. Arnold, J. A. Nelson und J. J. Verbanc, Chem. Rev. 57, 47 (1957).

Bei (3) wurde in einer Nebenreaktion auch HNCO mit 4% Ausbeute gebildet [bez. auf C_2N_2O , Gl. (5), (6) oder (7)], was entweder durch Spaltung der C—N-Bindung in Cyanisocyanat nach (5), durch Umlagerung und Zerfall von N-Cyancarbamidsäure nach (6) oder durch Hydrolyse von Dicyanoxid nach (7) erklärt werden kann.



Durch Reaktion von reinem HNCO mit H_2O wurde sichergestellt, daß nach (3) gebildetes CO_2 nicht durch Hydrolyse von primär nach (5), (6) oder (7) gebildetem HNCO entstand: unter mit (3) identischen Reaktionsbedingungen wurde HNCO zu 96% wieder aus einer H_2O -Lösung zurückgewonnen.

Die Reaktionen (3) und (4) beweisen, daß C_2N_2O als Cyanisocyanat (NCNCO) vorliegt. Nur das bei (4) gleichzeitig gebildete HNCO läßt sich durch eine Hydrolysenreaktion des Isomeren nach (7) erklären; jedoch kann die HNCO-Bildung auch nach (5) oder (6) durch eine NCNCO-Reaktion erklärt werden.

$(C_2N_2O)_n$ reagiert wie das Monomere mit C_2H_5OH zu N-Cyancarbamidsäure und mit H_2O zu CO_2 . Da jedoch die Reaktionen (3) und (4) bereits bei tiefen Temperaturen einsetzen, kann angenommen werden, daß es sich wirklich um Reaktionen des Monomeren handelt.

Monomer—Polymer-Beziehung

Es ist bekannt, daß sich zwischen Isocyanaten und den entsprechenden Polymerhomologen ein Gleichgewicht einstellt, wobei Temperaturerhöhung die Bildung von Monomeren und Oligomeren begünstigt⁷. Eine qualitative Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Depolymerisation von $(C_2N_2O)_n$ in einer heizbaren IR-Zelle ergab, daß ab 160° im Gasspektrum die stärkste IR-Bande des Monomeren (2278 cm^{-1}) auftrat. Die Änderung der Intensität des IR-Spektrums von NCNCO mit der Temperatur wurde zwischen 160 und 200° untersucht und zeigte, daß sich zwischen Monomerem und Polymerem ein Gleichgewicht einstellt:

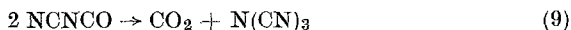


Der Dampfdruck des Monomeren wurde durch Vergleich der Intensität der $\nu_{as}NCO$ -Bande mit der Intensität derselben Bande in HNCO und H_3CNCO geschätzt und betrug bei 160° einige Torr, bei 200° zwischen

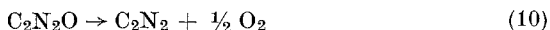
⁷ H. R. Allcock, Heteroatom Ring Systems and Polymers, Academic Press 1967.

100 und 200 Torr. Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht ganz auf der Seite des Polymeren. Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgte nur langsam: beim Abkühlen von 200° auf Raumtemperatur betrug der Dampfdruck des Monomeren nach einer Stunde noch einige Torr. Auf die gleichzeitige Bildung von geringen Mengen an gasförmigen Oligomeren weisen zwei Banden bei 1750 (ν C=O) und 790 cm^{-1} hin, die nicht zum Spektrum des Monomeren gehören können, da sie bei Änderung der Temperatur eine andere Intensitätsänderung haben.

Quantitative Messungen in einem Isoteniskop waren erfolglos, da neben Reaktion nach (8) gleichzeitig langsam CO_2 entstand. Andere mögliche, bei Raumtemperatur gasförmige Zersetzungsprodukte wie O_2 , N_2 , CO oder C_2N_2 wurden nicht gebildet. Die CO_2 -Bildung kann formal nach (9) erklärt werden und betrug nach 120 Stunden bei Temperaturen zwischen 140 und 240° 72% [bez. auf (9)]. Es kann nicht entschieden werden, ob CO_2 durch Zersetzung des Monomeren oder des Polymeren gebildet wird. Der nicht flüchtige Rückstand hatte im IR-Spektrum eine einzige, sehr breite Bande mit einem Intensitätsmaximum zwischen 1400 und 1600 cm^{-1} , die typisch ist für polymere C=N-Valenzschwingungen



Die beschriebenen Reaktionen von NCNCO erlauben eine Deutung der Reaktion von Cyanradikalen mit Sauerstoff¹. Basco vermutete, daß die aus CN- und NCO-Radikalen gebildete, unbekannte und unbeständige Substanz mit der Formel $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ entweder nach (10) wieder in die Ausgangssubstanzen zerfiel oder sich polymerisierte. Die verwendeten Versuchsbedingungen (Raumtemp., Drücke um ein Torr) machen wahrscheinlich, daß auch bei dieser Reaktion NCNCO gebildet wird und sich langsam nach (8) polymerisiert.



IR-Spektrum und Struktur

Tab. 1 enthält das IR-Spektrum von NCNCO im festen Zustand bei — 196°, Tab. 2 das IR-Spektrum im Gaszustand bei 200°. Die üblichen Methoden zur Reinheitskontrolle einer Substanz sind bei NCNCO nicht anwendbar. Da jedoch die Tieftemperatur-IR-Spektren stets völlig identisch waren in bezug auf Zahl und Intensität der Banden, kann angenommen werden, daß sämtliche Banden dem Spektrum von NCNCO angehören. Auch die Bildung von Oligomeren unter den verwendeten Bedingungen kann ausgeschlossen werden, da durch eine — 23°-Falle geleitetes NCNCO dasselbe Tieftemperaturspektrum gab wie direkt auskondensiertes. Schwieriger ist es, beim Gasspektrum festzustellen, ob neben den Banden des stets in geringen Konzentrationen gebildeten

Tabelle 1. IR-Spektrum von festem NCNCO (bei -196°)

cm ⁻¹	Zuordnung
365 (aus Gasspektrum)	Deformationsschwingung
466 st	Deformationsschwingung
473 Sch	Deformationsschwingung
490 m	
495 Sch	
504 Sch	
567 st	Deformationsschwingung
610 st	Deformationsschwingung
730 ss	$2 \cdot 365 = 730$
869 m	ν C—N
950 ss	$466 + 490 = 956$
995 ss	$2 \cdot 490 = 980$ oder $365 + 610 = 975$
1450 Sch	$869 + 567 = 1436$
1466 m	ν_s NCO
1475 Sch	$869 + 610 = 1479$
1780 ss, b	Polymeres?
2083 s	$1466 + 610 = 2076$
2212 m	ν C \equiv N? oder $2 \cdot 869 + 490 = 2228$, $2 \cdot 869 + 466 = 2204$, $2 \cdot 365 + 1466 = 2196$
2270 sst	ν_{as} NCO
2345 st	$869 + 1466 = 2335$
2410 s	$2 \cdot 466 + 1466 = 2398$
2440 Sch	$2 \cdot 490 + 1466 = 2446$
2605 ss	$2270 + 365 = 2635$ oder $2212 + 365 = 2577?$
2750 ss	$2270 + 466 = 2736$
2850 ss	$2270 + 567 = 2837$ oder $2212 + 610 = 2822?$
3110 s	$2212 + 869 = 3081?$
3130 ss	$2270 + 869 = 3139$
3220 ss	$2 \cdot 869 + 1466 = 3204$
3270 Sch	$2 \cdot 490 + 2270 = 3250$ oder $365 + 610 + 2270 = 3245$
3705 ss	$2212 + 1466 = 3678?$
3725 ss	$2270 + 1466 = 3736$
3810 ss	$2 \cdot 1466 + 869 = 3801$

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, b = breit.

CO₂ noch andere Banden auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Zwei Banden mit bei Temperaturerhöhung wesentlich stärker als die NCNCO-Banden zunehmenden Intensitäten (1750 und 790 cm⁻¹) werden auf Absorptionen von Oligomeren zurückgeführt.

Für NCNCO ist zu erwarten, daß die N \equiv C—N- und die N=C=O-Gruppe linear sind⁸. Ob die C—N—C-Gruppe linear oder gewinkelt ist,

⁸ H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorg. Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966.

Tabelle 2. IR-Spektrum von gasförmigem NCNCO (200°)

cm ⁻¹	Bandenkonturen	Zuordnung
365 st		Deformationsschwingung
455 st		Deformationsschwingung
610 st	⊥	Deformationsschwingung
790 m		Oligomere?
930 s		2 · 455 = 910
1065 m		610 + 455 = 1065
1165 s		
1320 ss		455 + 890 = 1345
1430 st		ν _s NCO
1750 m, b		Oligomere?
2110 s		2 · 610 + 890 = 2110
2230 Sch		ν C≡N? oder 2 · 890 + 455 = 2235
2272 sst	}	ν _{as} NCO
2284 sst		
2330 sst		890 + 1430 = 2320 oder 2 · 455 + 1430 = 2340
2400 Sch		365 + 610 + 1430 = 2405 oder 2 · 890 + 610 = 2390
2705 ss		2278 + 455 = 2733 oder 2230 + 455 = 2685
2900 ss		2278 + 610 = 2888
3100 s		890 + 2230 = 3120 oder 365 + 455 + 2278 = 3098
3160 s		890 + 2278 = 3168 oder 2 · 455 + 2278 = 3188
3240 s		365 + 610 + 2278 = 3253
3710 m		2278 + 1430 = 3708

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, b = breit.

hängt davon ab, wie weit die einzelnen, für NCNCO möglichen kanonischen Grenzstrukturen A bis F am Grundzustand des Moleküls beteiligt sind (B und C zählen als unabhängige Grenzstrukturen mit vertauschten Doppelbindungsebenen).

		zu erwartende C—N—C-Winkel
$ \text{N}\equiv\text{C}-\overline{\text{N}}=\text{C}=\overline{\text{O}} $	A	116°
$ \overline{\text{N}}=\text{C}=\overline{\text{N}}=\text{C}=\overline{\text{O}} $	B	180°
$ \overline{\text{N}}=\text{C}=\text{N}=\text{C}=\overline{\text{O}} $	C	180°
$ \text{N}\equiv\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}-\overline{\text{O}} $	D	180°
$ \overline{\text{N}}=\text{C}=\text{N}-\text{C}\equiv\overline{\text{O}} $	E	116°
$ \text{N}\equiv\text{C}-\overline{\text{N}}-\text{C}\equiv\overline{\text{O}} $	F	108°

Die für die verschiedenen Grenzstrukturen zu erwartenden C—N—C-Winkel werden durch Vergleich mit Bindungswinkeln in Molekülen mit gleich hybridisiertem Stickstoff erhalten⁹. Ein lineares Molekül mit $C_{\infty v}$ -Symmetrie ist zu erwarten, falls hauptsächlich **B**, **C** und **D** am Grundzustand beteiligt sind. Sind dagegen **A**, **E** und **F** stark beteiligt, so ist ein gewinkeltes Molekül mit C_s -Symmetrie zu erwarten. Tab. 3 enthält die Normalschwingungen für lineares und gewinkeltes NCNCO. Eine Beschreibung der Valenzschwingungen in Form von isolierten Gruppenschwingungen ist bei $C_{\infty v}$ -Symmetrie nicht möglich, da es zu Kopplung der verschiedenen Schwingungen kommt. Die angegebene Zuordnung ist daher nur näherungsweise zu verstehen.

Tabelle 3. Normalschwingungen von NCNCO

ungef. Beschreibung	Schwingungsklasse	
	linear ($C_{\infty v}$)	gewinkelt (C_s)
ν_s NCO	Σ^+	A'
ν_{as} NCO	Σ^+	A'
ν C \equiv N	Σ^+	A'
ν C—N	Σ^+	A'
δ NCO	Π	A'
δ NCN	Π	A'
δ CNC	Π	A'
γ NCO		A''
γ NCN		A''

Für lineares NCNCO sind daher vier Valenz- und drei Deformationsschwingungen, für gewinkeltes dagegen vier Valenz- und fünf Deformationsschwingungen zu erwarten. Bei $C_{\infty v}$ - und C_s -Symmetrie sind alle Banden IR- und Raman-aktiv, alle Obertöne und Kombinationsbanden erlaubt.

Im NCNCO-Festkörperspektrum liegen die beiden NCO- und die C—N-Valenzschwingungen im erwarteten Frequenzbereich. Die starke Intensität der Kombinationsbande bei 2345 cm^{-1} ist typisch für Isocyanate¹⁰ und wird durch *Fermiresonanz* mit der sehr starken asym. NCO-Schwingung erklärt. Für die C \equiv N-Valenzschwingung kommt entweder die Bande bei 2212 cm^{-1} in Frage oder die Schwingung wird durch die wesentlich intensivere NCO-Absorption überdeckt. Auffallend ist, daß bei Zuordnung zur 2212 cm^{-1} -Bande alle vier möglichen Kombinationsbanden um 30 cm^{-1} zu tief liegen. Dies spricht dafür, daß die Bande

⁹ L. Pauling, Nature of the Chem. Bond, Cornell Univ. Press 1960, S. 265ff.

¹⁰ R. P. Hirschmann, R. N. Kniseley und V. A. Fassel, Spectrochim. Acta **21**, 2125 (1965).

zwischen 2240 und 2250 cm^{-1} liegt. Im Deformationsschwingungsbereich scheinen bis 400 cm^{-1} vier stärkere Banden auf, die alle als Normalschwingungen aufzufassen sind, da sie wiederholt in Kombinationsbanden auftreten. Eine fünfte Deformationsschwingung erhält man, wenn man die aus experimentellen Gründen im Festkörperspektrum nicht beobachtbare Bande bei 365 cm^{-1} aus dem Gasspektrum übernimmt. Dies erscheint gerechtfertigt, da die Bande als Oberton bei 730 cm^{-1} und in einigen Kombinationsbanden auftritt. Da die Zuordnung der einzelnen Deformationsschwingungen in ähnlichen, schon mehrfach untersuchten Molekülen noch nicht gesichert ist¹¹, wird auch hier eine Zuordnung nicht versucht. Die Zahl der Normalschwingungen — vier Valenz- und fünf Deformationsschwingungen — zeigt jedoch, daß NCNCO im festen Zustand C_s -Symmetrie hat.

Wesentlich schwieriger ist die Interpretation des Gasspektrums. Die Zuordnung der sym. und asym. NCO-Valenzschwingung zu Banden bei 1430 und 2278 cm^{-1} ist durch eine Reihe von Kombinationsbanden gesichert. Für $\nu C\equiv N$ kommt entweder eine Bande bei 2230 cm^{-1} in Frage oder die Bande liegt unter der stärkeren asym. NCO-Bande. Es fehlt jedoch völlig die im Festkörperspektrum der C—N-Valenzschwingung zugeordnete Bande bei 869 cm^{-1} ! Andererseits treten im C—N-Valenzschwingungsbereich einige Banden auf, die im Spektrum von festem NCNCO nicht zu beobachten waren. Im Bereich der Deformationsschwingungen sind bei 365, 455 und 610 cm^{-1} nur drei starke Banden anstelle von fünf wie im Festkörperspektrum zu finden.

Als $\nu C—N$ kommen Banden bei 930, 1065, 1165 und 1320 cm^{-1} oder eine sehr intensitätschwache, nicht registrierte Bande in Frage. Falls es sich bei einer der vier Banden um die C—N-Valenzschwingung handelt, ist zu erwarten, daß die binäre Kombination dieser Bande mit anderen Normalschwingungen als Kombinationsbande aufscheint. Nur eine einzige Bande bei 3160 cm^{-1} kann durch Kombination von 930 mit der eher fragwürdigen $\nu C\equiv N$ bei 2230 cm^{-1} erklärt werden. Berechnet man dagegen $\nu C—N$ aus der Differenz von Kombinationsbanden und Normalschwingungen, so scheint 890 cm^{-1} in vier binären und drei ternären Kombinationen auf und wird daher als C—N-Valenzschwingung zugeordnet.

Die starken Unterschiede zwischen Festkörper- und Gasspektrum im Deformationsschwingungsbereich lassen sich durch eine Änderung der Symmetrie von C_s im festen Zustand zu $C_{\infty v}$ im Gaszustand erklären. Während im Gasspektrum nur die bei $C_{\infty v}$ -Symmetrie erlaubten drei Deformationsbanden auftreten, wird beim Übergang in den festen Zustand die Entartung aufgehoben: die Bande bei 610 cm^{-1} spaltet auf in

¹¹ R. G. Lett und W. H. Flygare, J. Chem. Physics 47, 4730 (1967).

610 und 567 cm^{-1} , die Bande bei 455 cm^{-1} in 466 und 490 cm^{-1} . Die Größe der Aufspaltung ist gleichzeitig ein Hinweis dafür, daß im festen Zustand das Molekül selbst gewinkelt ist. Eine Aufspaltung von einigen cm^{-1} wäre zu erwarten, falls nur die Symmetrie des Kristallgitters verringert und das Molekül selbst linear wäre¹². Auch die geringe Intensität der aus den Kombinationsbanden berechneten C—N-Valenzschwingung im Gasspektrum findet mit der Annahme von $C_{\infty v}$ eine Erklärung; die bei linearem NCNCO eintretende Beteiligung aller Valenzschwingungen an der C—N-Schwingung führt zu einer Abnahme der Änderung des Dipolmomentes während der Schwingung und damit zu einer intensitätsarmen Absorption. Dies wurde auch bei anderen linearen Molekülen beobachtet^{13, 14}.

Eine Diskussion der Rotationsbandenkonturen des Gasspektrums ist wegen der geringen Auflösung der Banden nicht möglich. Nur die beiden Absorptionen bei 2278 und 610 cm^{-1} zeigen für ein lineares Molekül zu erwartenden Parallel- und Senkrechtbandencharakter. Alle anderen Banden sind breit und haben nicht die typischen Konturen. Durch Untersuchung mit einem hochauflösenden Gerät könnte entschieden werden, ob die Breite der Banden durch die geringe Auflösung des verwendeten Gerätes verursacht wurde, oder ob — wie beim isoelektronischen Kohlenstoffsuboxid¹⁵ — die Unschärfe auf andere Effekte zurückzuführen ist.

Ein Vergleich der verschiedenen Isocyanate zeigt, daß die Gruppe XNC nur bei $\text{Si}(\text{NCO})_4$ ¹⁶ und H_3SiNCO ¹⁷ ($X=\text{Si}$) auf Grund der Beteiligung von Grenzstrukturen wie $\text{—}\overset{|}{\text{Si}}=\overset{+}{\text{N}}=\text{C}=\text{O}\rangle$ linear ist. Bei HNCO und H_3CNCNO ($X=\text{H}, \text{C}$) sind diese Grenzstrukturen nicht möglich und XNC hat einen Winkel von 128 bzw. 140° ¹¹. Bei NCNCO sind Grenzstrukturen wie bei den Si-Verbindungen am Grundzustand beteiligt, womit die für das Gas vorgeschlagene Linearität eine Erklärung findet.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt, Schmelzpunkte in zugeschmolzenen Röhren bestimmt. Analysen wurden von Dr. J. Zak am Mikroanalytischen Laboratorium des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien durchgeführt.

¹² A. Hezel und S. D. Ross, Spectrochim. Acta **22**, 1949 (1966).

¹³ G. C. Turrell, W. D. Jones und A. Maki, J. Chem. Physics **26**, 1544 (1957).

¹⁴ R. A. Nyquist, Spectrochim. Acta **21**, 1245 (1965).

¹⁵ F. A. Miller und W. G. Fateley, Spectrochim. Acta **20**, 253 (1964).

¹⁶ F. A. Miller und G. L. Carlson, Spectrochim. Acta **17**, 977 (1961).

¹⁷ M. C. L. Gerry, J. C. Thompson und T. M. Sugden, Nature **211**, 846 (1966).

CH_3CN wurde mit P_2O_5 , Äther und Dimethoxyäthan mit LiAlH_4 getrocknet. ClCN wurde durch Reaktion von NaCN mit Cl_2 hergestellt, AgOCN bei 100° im Vak. getrocknet.

N-Carbäthoxycyanamid-Kaliumsalz wurde durch Reaktion von $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ mit H_2NCN und KOH dargestellt¹⁸ und aus absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ umkristallisiert; es war analysenrein; Schmp. $202\text{--}204^\circ$, Lit. 199° .

$(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_n$: AgOCN (1,569 g, 10,47 mMol) wurde in einer Glasampulle mit einem Überschuß an ClCN (ungefähr 5 ml) versetzt und die abgeschmolzene Ampulle 2 Wochen bei Raumtemp. geschüttelt. ClCN wurde im Vak. abgetrennt. Der intensiv gelbe Rückstand wurde gewogen und entsprach einem quantitat. Umsatz von AgOCN zu $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_n$ und AgCl (gef. 2,193 g, ber. 2,211 g). 0,462 g (65%) des $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_n$ waren in CH_3CN löslich.

$\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ (CH_3CN -lösliche Fraktion). Ber. C 35,29, N 41,15, O 23,35.

Gef. C 35,49, N 41,46, O 23,22.

IR-Spektrum in Nujol (cm^{-1}): 2275 (st), 1810 (m), 1770 (sst), 1380 (sst), 1180 (m), 996 (m), 720 (sst).

Für alle folgenden Reaktionen wurde das weniger feuchtigkeitsempfindliche $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_n$ - AgCl -Gemisch verwendet.

NCNCO : wurde durch Depolymerisation von $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_n$ bei 140° — 10^{-2} Torr — dargestellt und bei -196° ausgefroren. Die Apparatur wurde vor jeder Depolymerisation durch Auspumpen über Nacht getrocknet. Die Menge an gebildetem NCNCO wurde an Hand der Gewichtsabnahme des Polymeren bestimmt. In 1 Stde. wurden 1—3 mMol NCNCO erhalten.

Lösungen wurden durch Aufkondensieren von NCNCO auf eine bei -196° auskondensierte Lösungsmittelschicht und anschließendes Schmelzen hergestellt. Geht man umgekehrt vor, so wird die Schmelzwärme über das feste NCNCO zugeführt und verursacht bereits bei tiefen Temp. teilweise Polymerisation.

Von 0,040 g (0,59 mMol) in 10 ml Äther gelöstem NCNCO waren nach Abpumpen bei -50 bis -40° noch 0,026 g (0,38 mMol, 65%) flüchtig. Nach 1 Stde. bei Raumtemp. war alles polymerisiert.

0,041 g (0,60 mMol) im 10 ml Dimethoxyäthan gelöstes NCNCO färbte sich bereits beim Schmelzen des Lösungsmittels bei -58° gelb und war nach 1 Stde. bei -20° quantitativ polymerisiert. 0,052 g (0,76 mMol) NCNCO waren bei -50° nicht löslich in 10 ml n-Pentan.

$\text{NCNCO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KOH}$: 0,070 g (1,03 mMol) NCNCO wurden bei -80° in 10 ml Äther gelöst und in die klare, farblose Lösung 1,03 mMol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ einkondensiert. Die Lösung blieb während der Reaktion farblos. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wurden 1,03 mMol KOH zugegeben und anschließend alles Flüchtige abgepumpt. Ausb. an $(\text{NC} \cdot \text{N} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)^-\text{K}^+$: 0,150 g = 96% (bez. auf eingesetztes NCNCO), Schmp. $194\text{--}197^\circ$.

Das Rohprodukt wurde durch Tieftemperaturkristallisation aus absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gereinigt. Ausb. 0,099 g = 63%. Schmp. und Mischschmp. mit aus $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und H_2NCN — KOH hergestelltem $(\text{NC} \cdot \text{N} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)^-\text{K}^+$: $202\text{--}203^\circ$. Die IR-Spektren der auf verschiedenem Weg hergestellten Salze waren identisch.

$\text{NCNCO} + \text{H}_2\text{O}$: 0,065 g (0,95 mMol) NCNCO wurden bei -196° auf 5 ml H_2O aufkondensiert und das Kondensat langsam erwärmt. Sobald H_2O geschmolzen war, wurden die flüchtigen Reaktionsprodukte durch fraktio-

¹⁸ D. W. Kaiser und J. T. Thurston, J. Org. Chem. 17, 185 (1952).

nierte Kondensation getrennt. Ausb. 0,76 mMol $\text{CO}_2 = 80\%$ [bez. auf Gl. (3)], 0,085 mMol $\text{HNCO} = 4\%$ [bez. auf Gl. (5), (6) oder (7)].

$\text{HNCO} + \text{H}_2\text{O}$: 0,49 mMol HNCO wurden wie bei der $\text{NCNCO} + \text{H}_2\text{O}$ -Reaktion auf 5 ml H_2O bei -196° aufkondensiert und nach Aufwärmen auf Raumtemp. fraktioniert. Zurückgewonnenes HNCO : 0,47 mMol = 96%.

$(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_n + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KOH}$: 0,066 g $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_n$ wurden bei Raumtemp. 4 Stdn. mit überschüss. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gerührt und anschließend eine äquimolare Menge KOH (0,97 mMol) zugegeben. Ausb. an $(\text{NC} \cdot \text{N} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)^-\text{K}^+$: 0,133 g = 91%.

Thermolyse von $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_n$ in geschlossenem Gefäß: 0,301 g $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_n$ wurden in einer Glasampulle (etwa 100 ml Vol.) im Vak. eingeschmolzen. Die CO_2 -Entwicklung wurde bei verschiedenen, zunehmend höheren Temp. untersucht und betrug: bei 140° (30 Stdn.) 0,18 mMol; bei 180° (30 Stdn.) 0,54 mMol; bei 200° (30 Stdn.) 0,37 mMol; bei 240° (30 Stdn.) 0,50 mMol. Gesamtaus. an CO_2 in 120 Stdn.: 1,59 mMol = 72% [bez. auf Gl. (9)].

IR-Spektren: Die IR-Spektren von NCNCO wurden an einem Perkin-Elmer 457-Instrument von 4000 bis 400 cm^{-1} aufgenommen. Stärkere Banden im Gasspektrum wurden durch Kompensation der KBr-Fenster im Vergleichsstrahl bis etwa 300 cm^{-1} registriert. Eine 5 cm lange Ni-Zelle mit KBr-Fenstern und *Whitey*hahn wurde als Gaszelle verwendet. Eine Tieftemperaturzelle aus Glas wurde nach Angaben von *Porter*¹⁹ gebaut. Die Temperatur des Preßlings konnte nicht gemessen werden und lag sicher über -196° . Für Tieftemperaturaufnahmen wurde $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_n$ bei 140° depolymerisiert. Bei einigen Aufnahmen kondensierte sich NCNCO als glasige Flüssigkeit am KBr-Preßling aus. Kristallisation wurde dann durch Anwärmen mit Warmluft eingeleitet.

Herrn Dr. *R. E. Hester*, York University, England, danke ich für Diskussion der IR-Spektren.

¹⁹ *S. K. Gupta* und *R. F. Porter*, *J. Physic. Chem.* **67**, 1286 (1963).