

Zur Chemie des Chlorisocyanates, 4. Mitt.:

Über die Reaktion von Chlorisocyanat mit Alkalifluoriden

Von

W. Gottardi

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 22. Juli 1970)

Alkalifluoride (NaF, KF, CsF) katalysieren einerseits die Polymerisation von gasförmigem ClNCO und reagieren andererseits unter Bildung von COF₂. Die Bedingungen für diese Reaktionen sowie das intermediäre Auftreten von FNCO werden erörtert.

Chemistry of Chloro-isocyanate, IV: The Reaction of Chloro-isocyanate with Alkali Fluorides

The alkali fluorides NaF, KF, and CsF catalyse the polymerization of gaseous ClNCO and also react to form COF₂. The conditions leading to these reactions, and the formation of FNCO as an intermediate product are discussed.

Von den Halogenisocyanaten sind bisher erst das Chlor-¹ und das Jodisocyanat² eindeutig charakterisiert worden, während Bromisocyanat nur in dimerer Form als N,N-Dibromcarbamoylisocyanat³ bekannt ist. Fluorisocyanat ist bisher weder in monomerer noch in polymerer Form beschrieben worden.

Als ein möglicher Syntheseweg von FNCO [Austausch von Chlor gegen Fluor in ClNCO (I)] wurde die Umsetzung von I mit Alkalifluoriden untersucht.

Hierbei wurde gasförmiges I mit den scharf getrockneten Fluoriden ohne Verwendung eines Lösungsmittels zur Reaktion gebracht. Je nach den experimentellen Bedingungen verlief die Reaktion in verschiedene Richtungen.

Bei Zimmertemperatur und Anfangsdrücken von 50 Torr ist bei allen untersuchten Fluoriden eine spontane, mit Wärmeentwicklung verbundene Polymerisation von I als wichtigste Reaktion zu beobachten.

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

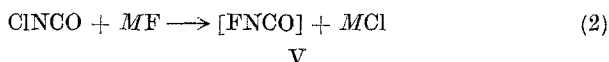
² L. Birckenbach und M. Linhard, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2544 (1930).

³ L. Birckenbach und M. Linhard, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2528 (1930).

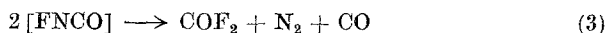
Der zum Teil unterschiedliche Polymerisationsgrad erklärt sich dadurch, daß bei der Reaktion bei 50 Torr (stationäres System) primär sich bildendes II vorwiegend mit I über das nicht faßbare 1,1,3-Trichlor-carbonylbiuret (IV) zu III weiter reagiert (Gl. 1).

Im Falle der Reaktion bei etwa 1 Torr (dynamisches System) wird das gebildete II durch seine Flüchtigkeit aus der Reaktionszone entfernt und kann daher nicht weiterreagieren.

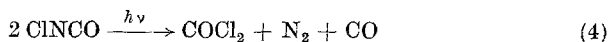
COF₂-Bildung: Die Bildung von COF₂ läßt sich am ehesten durch das intermediäre Auftreten von Fluorisocyanat (V) erklären [Gl. (2)].



Das instabile V zerfällt nach Gl. 3:



Die analoge Zersetzungsreaktion erleidet auch I, allerdings in Gegenwart von UV-Licht⁵ (Gl. 4).



Fluorisocyanat scheint jedenfalls bei Zimmertemperatur und in Gegenwart von CsF nicht stabil zu sein.

Bemerkenswert ist, daß die beiden Dimeren und das Trimere von I (II, Dichloruretidindion⁶ und III) mit Alkalifluoriden nicht reagieren. Dies deutet auf eine besondere Reaktivität der N—Cl-Bindung in monomerem I hin.

Herrn Dr. *D. Henn* danke ich für die Durchführung eines Teiles der Versuche.

Experimenteller Teil

NaF und CsF wurden unter Feuchtigkeitsausschluß fein gepulvert und im Vak. bei 200° C mehrere Stdn. ausgeheizt. KF wurde durch Vakuumthermolyse von KSO₂F⁷ dargestellt. CINCO wurde nach⁵ dargestellt und einem als Vorratsbehälter dienenden lichtgeschützten 20-l-Kolben entnommen.

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte IR-spektroskopisch. Bei 77° K im Vak. nicht kondensierbare Reaktionsprodukte wurden nicht untersucht.

Reaktion bei 50 Torr

In einen mit einem etwa 20 cm langen und 2,5 cm breiten Fortsatz versehenen 2-l-Rundkolben wurden 5—10 g trockenes Fluorid (mehrfacher Überschuß) so eingebracht, daß sich alles Fluorid in dem Fortsatz befand. Nach

⁶ *W. Gottardi* und *D. Henn*, *Mh. Chem.* **101**, 264 (1970).

⁷ *F. Seel* und *D. Göblitz*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **327**, 28 (1964).

dem Ausheizen (Fortsatz) wurde mit 50 Torr I gefüllt und 3 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen. II wurde aus dem festen Reaktionsprodukt mit CCl_4 extrahiert, III durch Vakuumsublimation isoliert.

Reaktion bei etwa 1 Torr

Durch ein thermostatiertes U-Rohr, in dessen einem Schenkel eine etwa 10 cm hohe Fluoridschicht lag, wurde I von unten durch diese Schicht geleitet und die Reaktionsprodukte anschließend bei 77°K im dynamischen Vak. auskondensiert. I wurde einer Falle entnommen, die auf -95°C (Acetonschmelze) gekühlt war (Dampfdruck von I bei -95°C : 1,35 Torr). Ergebnis: (Fluorid; Temp.; Reaktionsprodukte).

CsF ; 20°C ; COF_2 , II. KF; 90°C ; COF_2 , II. KF; 150°C ; COF_2 , CO_2 .
 NaF ; 300°C ; SiF_4 , CO_2 .