

Darstellung und Eigenschaften von Bromisocyanat

Von

W. Gottardi

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 13. September 1971)

Preparation and Properties of Bromo Isocyanate

Bromo-isocyanate has been prepared by vacuum thermolysis of tribromo-isocyanuric acid. A more exact characterization of this just elsewhere¹ described compound and a comparison with chloro-isocyanate are given.

Durch Vakuumthermolyse von Tribromisocyanursäure konnte Bromisocyanat in größeren Mengen dargestellt werden. Eine genauere Charakterisierung der bereits an anderer Stelle¹ beschriebenen Verbindung sowie ein Vergleich mit den Eigenschaften von Chlorisocyanat werden gegeben.

BrNCO (I) konnte kürzlich durch Umsetzung von AgNCO mit Brom (150 °C, 1 Torr) dargestellt werden¹.

In der Depolymerisation von Tribromisocyanursäure² wurde nun ein Verfahren gefunden, das, in Analogie zur Darstellung von Chlorisocyanat^{3, 4}, die Darstellung von I in größeren Mengen (20 g) gestattet, worüber neben einer genaueren Charakterisierung von I in dieser Arbeit berichtet wird.

Darstellung

Zur Depolymerisation wurde dieselbe Apparatur wie bei der Darstellung von CINCO³ verwendet, wobei jedoch die Temperaturen der beiden Öfen (Lit.³, Abb. 1) der geringeren Flüchtigkeit von I und dem höheren Zersetzungspunkt von Tribromisocyanursäure angepaßt wurden.

Das so erhaltene I ist verunreinigt durch Brom, Cyansäure, Carbonylisocyanat und Chlorisocyanat. Letztere Verunreinigung entsteht aus Trichlorisocyanursäure, aus welcher (siehe Exper. Teil) die Tribromisocyanursäure dargestellt wird.

Als weitere Verunreinigung entsteht eine thermisch äußerst instabile Substanz, die sich bei der Reinigung, die oftmaliges Umkondensieren erfordert, in der der Vakuumpumpe vorgeschalteten, mit flüssigem

Stickstoff gekühlten Falle abscheidet und entweder beim Anwärmen letzterer oder beim Nachfüllen von flüssigem N_2 , aber auch ohne erkennbaren Grund heftige, die Falle bzw. den Dewar zertrümmernde Explosionen bewirken kann.

Die Zusammensetzung dieser Substanz sowie der Zeitpunkt ihrer Entstehung (ob bei der Depolymerisation oder erst beim Umkondensieren) ist nicht bekannt. Die hohe Explosivität läßt auf ein Stickstoffhalogenid schließen, während die Flüchtigkeit — die Substanz passiert im dynamischen Vakuum eine auf $-63^\circ C$ gekühlte Falle — eher ein bromärmeres, viell. ein chlorhaltiges Molekül andeutet.

Eigenschaften

Reines I kann unterhalb von $-50^\circ C$ verhältnismäßig leicht (z. B. durch lokales Unterkühlen) zur Kristallisation gebracht werden. Der Schmelzpunkt wurde mit $-48 \pm 2^\circ C$ bestimmt.

Infolge der Zersetzlichkeit von I wurde auf die Aufnahme der Dampfdruckkurve verzichtet. Auf Grund der ähnlichen Flüchtigkeit können jedoch unterhalb $-20^\circ C$ die für Brom tabellierten Dampfdruckwerte ohne großen Fehler auch für I verwendet werden.

Die gelbe Farbe von festem I, über die bereits berichtet wurde, findet ihre Bestätigung im UV-Spektrum von gasförmigem I (Maximum bei 292 nm, dessen Ausläufer bis in den sichtbaren Bereich reicht und die gelbe Farbe bewirkt).

Wie CINCO^{4, 5} ist auch I im UV-Licht nicht stabil. Als einzige kondensierbare Reaktionsprodukte der Photolyse wurden Brom und das noch nicht beschriebene Bromcarbonylisocyanat, $Br-CO-NCO$, gefunden.

Die auffallendste Eigenschaft von I ist seine gegenüber CINCO stark erhöhte Polymerisationsfähigkeit. So ist flüssiges I bei $-40^\circ C$ bereits nach 12 Stdn. vollständig polymerisiert, während CINCO unter diesen Bedingungen noch nach 10 Tagen nachzuweisen ist⁶. Auch gasförmiges I ist sehr unbeständig, und bereits bei Drucken über 20 Torr kann sich an den Gefäßwänden ein kristallines Dimeres, N-Dibromcarbonylisocyanat (II)⁷, abscheiden.

Die maximale Konzentration an gasförmigem I, die ohne Polymerisation beständig ist, hängt von der Vorbehandlung der Gefäße ab. So konnten in eine bereits oft verwendete IR-Gaszelle 40 Torr I eingefüllt werden, während sich in derselben Zelle mit frisch polierten KBr-Fenstern trotz 24stdg. Evakuieren bereits bei einem Druck von 20 Torr kristallines II spontan abschied.

Bei der Polymerisation von flüssigem I entstehen neben II (als Hauptprodukt, $\approx 60\%$) auch höhere Polymere. Auf Grund des IR-Spektrums konnte nach Absublimieren von II (0,1 Torr, $50^\circ C$) neben $NCO-$

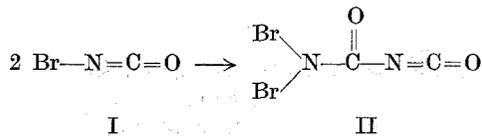
Gruppen tragenden Produkten auch Tribromisocyanursäure² eindeutig nachgewiesen und durch Sublimation (0,1 Torr, 220 °C) in reiner Form isoliert werden.

Reaktionen

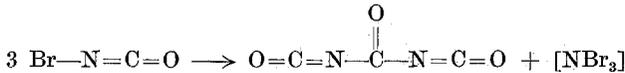
Bromisocyanat zeigt wie CINCO⁴ eine hohe Tendenz, mit sich selbst zu reagieren.

Es wurden drei Reaktionen beobachtet:

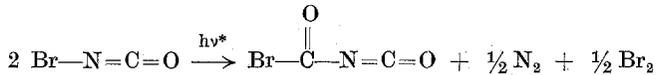
1. Dimerisierung:



2. Carbonylisocyanatbildung:



3. Photolyse:



Im Vergleich zu CINCO ergeben sich jedoch einige Unterschiede:

ad 1. Während das Hauptprodukt der Polymerisierung von CINCO das cyclische Dimere, 1,3-Dichloruretidindion⁶ darstellt, wurde bei I nur das kettenförmige Dimere, N-Dibromcarbamoylisocyanat (II)⁷, gefunden.

Weiters ist die Bereitschaft sich zu dimerisieren bei I so groß, daß gasförmiges I bereits bei 20 Torr spontan kristallines II bildet und Aufbewahrung von I daher nur als Festsubstanz sinnvoll ist.

Bei CINCO ist ein analoges Verhalten erst bei 400 Torr zu beobachten, so daß dieses leicht als Gas aufbewahrt werden kann⁴.

ad 2. Auch in diesem Fall zeigt sich bei I eine erhöhte Reaktionsfreudigkeit im Vergleich zu CINCO, indem Carbonylisocyanat bereits bei der Darstellung von I entsteht (300 °C, 0,1 Torr), während CINCO erst bei höheren Drücken Carbonylisocyanat bildet (siehe Lit.⁴, Tab. 1).

Das gleichzeitig entstehende (bisher nur in Lösung bekannte) Stickstofftribromid⁸ dürfte bereits in statu nascendi zu Brom und Stickstoff zerfallen.

* Filter aus Pyrexglas.

Ob die Reaktion 2 auch bei tiefen Temperaturen (Umkondensieren von flüssigem I) abläuft und die beobachteten Explosionen auf NBr_3 beruhen, kann nicht mit Sicherheit angegeben werden. In diesem Falle müßte NBr_3 leichter flüchtig sein als I und Br_2 , was überraschend wäre.

ad 3. Während die Photolyse von ClNCO ⁵ neben Chlorcarbonylisocyanat ungefähr gleichviel Phosgen liefert, tritt bei der Photolyse von I Carbonylbromid nicht auf; dadurch ist die Ausbeute an Bromcarbonylisocyanat bedeutend besser.

Über die Photolyse von I und über das noch nicht beschriebene Bromcarbonylisocyanat wird demnächst berichtet werden.

Reaktion mit Wasser

Die Umsetzung mit Wasser ist gekennzeichnet durch verschiedene nacheinander auftretende Farbtönungen. Sobald I mit Wasser zur Reaktion kommt, treten dunkelbraune Farbtönungen auf, die jedoch sehr rasch verschwinden. Die Lösung ist dann schwach hellgelb, die Farbe wandelt sich jedoch in ein intensiveres Gelb. Auf Grund des UV-Spektrums konnte die hellgelbe Farbtönung Bromstickstoff, NBr_3 ⁸, die intensivere Farbtönung Unterbromiger Säure⁸ zugeordnet werden. NBr_3 , das ein Stabilitätsmaximum bei pH 4,5 hat, wurde reichlicher gebildet, wenn in einer Pufferlösung vom pH 4,5 umgesetzt wurde.

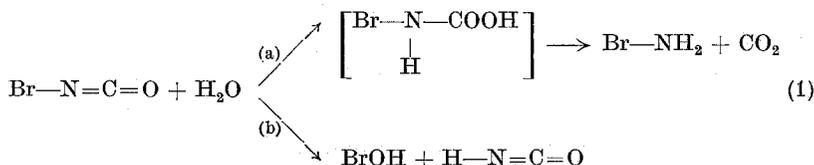
In eine auf -196°C gekühlte Vakuumfalle wurde etwas I einkondensiert, eisgekühltes Wasser (bzw. Acetatpuffer) eingesaugt und nach einigen Minuten das UV-Spektrum gemessen.

NBr_3 (wäßr. Lösung): Maxima bei 259 und 322 nm (Lit.⁸: 259 und 323 nm).

NBr_3 (CHCl_3 -Extrakt): 266, 342 nm (Lit.⁸: 265, 342 nm).

HOBr (wäßr. Lösung): Maximum bei 267 nm mit Ausläufer bis 350 nm (Lit.⁸: ein Maximum bei 261 nm; Lit.¹³: zwei Maxima bei 260 und 320 nm).

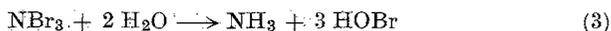
Als bifunktionelle Molekel (Isocyanat, zugleich gemischtes Anhydrid der Unterbromigen Säure und der Isocyansäure) kann I mit Wasser formal unter Addition (a) oder unter Hydrolyse der N—Br-Bindung reagieren (b):



Das Auftreten von NBr_3 läßt sich am ehesten mit Reaktion (a) vereinbaren, wobei das durch Zerfall der instabilen Bromcarbaminsäure entstehende Monobromamin durch Disproportionierung NBr_3 bildet,



das nach



der Hydrolyse unterliegt.

Während die Reaktionen (1) und (2) sehr rasch verlaufen, ermöglicht die langsamere Reaktion (3) die spektroskopische Erfassung von NBr_3 .

Reaktion mit Alkohol

In eine Kühlfalle (-196°C) wurden I und hierauf überschüss. Äthylalkohol kondensiert und durch Anwärmen auf -63°C zur Reaktion gebracht. Durch langsames Anwärmen und Abpumpen wurde der überschüss. Alkohol abgepumpt und das zurückbleibende rotbraune Öl bei Zimmertemp. in eine auf 0°C gekühlte Falle unkondensiert.

Orange gefärbtes Öl; konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

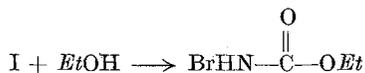
Obwohl die Analyse auf das zu erwartende, noch nicht beschriebene N-Bromurethan stimmt, dürfte es sich um keine einheitliche Verbindung, sondern um ein Gemisch aus Urethan, N-Bromurethan und N-Dibromurethan handeln. Letzteres konnte auf Grund des IR- und UV-Spektrums eindeutig nachgewiesen werden. (Vergleichsprobe dargestellt aus Urethan und Dibromisocyanursäure¹⁰).

Br berechnet für $\text{BrHNCOOC}_2\text{H}_5$ Br 47,6

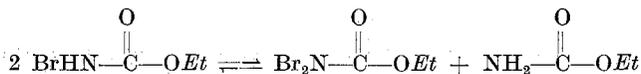
Br berechnet für $\text{Br}_2\text{NCOOC}_2\text{H}_5$ Br 64,8

Br gefunden (jodometrisch) Br 47,3

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen erfolgt eine reine Addition ohne Alkoholyse der N—Br-Funktion:



Daß das Reaktionsprodukt uneinheitlich ist, kann erklärt werden durch das Vorliegen des Disproportionierungsgleichgewichtes



Ähnliche Gleichgewichte wurden auch bei NH_2Br und $\text{CH}_3\text{—NHBr}$ beobachtet¹¹.

IR-Spektrum

Das IR-Spektrum von festem¹ und gasförmigem I (Tab. 1) ähnelt erwartungsgemäß sehr dem von ClNCO ^{3, 9}. Die Lage der Banden, die dieselben Rotationskonturen (Gasspektrum) wie die entsprechenden des ClNCO aufweisen, ist um $13\text{—}45 \text{ cm}^{-1}$ gegen höhere Wellenlängen verschoben.

Wie auch bei CINCO beobachtet wurde⁹, fehlt im Gasspektrum von I die der Halogen—Stickstoff- (Br—N)-Valenzschwingung zuzuordnende Bande, während sie im IR-Spektrum von festem I zu finden ist.

Das Fehlen dieser Bande (ν Cl—N) im Gasspektrum von CINCO erklären *Eysel* und *Nachbauer*⁹ mit einer äußerst geringen Polarität der N—Cl-Bindung. Angesichts der merklich anderen Polaritätsverhältnisse in I erscheint es fraglich, ob für das Fehlen der N—Br-Valenzschwingung im Gasspektrum von I dieselbe Erklärung gegeben werden kann.

Tabelle 1. IR-Spektrum von Br—NCO

Lage cm ⁻¹	fest		gasförmig		Zuordnung
	Lage cm ⁻¹	Intensität	Lage cm ⁻¹	Intensität	
3440	m		3474	m	$\nu_{as}(\text{NCO}) + \nu_s(\text{NCO})$
			2885	w	
			2712	w	
2256	s				$\nu_{as}(\text{NCO})$
2164	vs		2200	vs	
2120	m		2143	m	
			2117	m	
1289	m		1296	m	$\nu_s(\text{NCO})$
690	m		689	m	$\delta(\text{NCO})$
566	s		574	m	
473	m				$\nu(\text{BrN})$

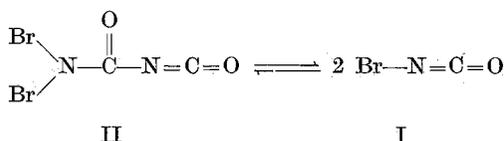
N-Dibromcarbonylisocyanat (II)

Diese bereits von *Birckenbach* und *Linhard*⁷ eingehend untersuchte Substanz konnte infolge ihrer Flüchtigkeit sehr leicht (Vakuumsublimation) von den anderen Polymerisationsprodukten abgetrennt werden.

Auf Grund der erstmals aufgenommenen IR- und UV-Spektren (IR: NCO-Bande bei 2250 cm⁻¹; UV: Maximum bei 382 nm, charakteristisch für N-Dibromamide¹⁰) konnte die von *Birckenbach* angenommene kettenförmige Struktur bewiesen werden, während die ringförmige Struktur, als 1,3-Dibromuretindion, ausgeschlossen werden kann.

Wie beim dimeren CINCO, das in zwei isomeren Formen existiert, gezeigt werden konnte⁶, sind die von *Birckenbach*⁷ durchgeführten Reaktionen mit protonaktiven Substanzen keine Strukturbeweise, da das cyclische und das kettenförmige Isomere dieselben Reaktionsprodukte geben.

Ähnlich wie die Dimeren des CINCO kann auch II im Vak. zu I depolymerisiert werden (180 °C, 0,1 Torr):



In einem geringen Ausmaß liegt dieses Gleichgewicht auch bei Zimmertemperatur vor, wie IR-spektroskopisch an CCl_4 -Lösungen beobachtet werden kann; es dürfte auch für die Zersetzlichkeit der Substanz⁷ verantwortlich sein.

Experimenteller Teil

Darstellung von Tribromisocyanursäure¹²

100 g sorgfältig getrocknete (nicht sublimierte) Trichlorisocyanursäure (0,43 Mol) wurden 14 Tage mit 100 ml Brom (1,95 Mol) unter Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erhitzt (Badtemp. 120—150 °C), wobei das leichtflüchtige BrCl entweicht. Nach Abdestillieren des überschüss. Broms (54 ml) blieben 152,4 g nicht ganz reine Tribromisocyanursäure zurück. Umsatz (auf Grund der Gewichtszunahme) 96,6%.



Ein 100proz. Umsatz bzw. vollkommen chlorfreie Tribromisocyanursäure konnten auch nach einer Reaktionszeit von 1 Monat nicht erzielt werden.

Darstellung von Bromisocyanat

20 g Tribromisocyanursäure wurden in ein einseitig verschlossenes Pyrexrohr (Länge 60 cm, \varnothing 38 mm) eingefüllt, als Füllkörper eine etwa 12 cm lange Schichte von 10 g Glaswolle eingebracht (s. Lit.³, Abb. 1) und das Rohr evakuiert.

Mit Ofen I wurde die Depolymerisationszone (Glaswolle) auf 300 °C erhitzt, während Ofen II auf 240 °C eingestellt wurde.

Das bei — 196 °C auskondensierte Reaktionsprodukt (Reaktionszeit \approx 48 Stdn.) wurde durch 5—7maliges Umkondensieren (dynamisches Vak.) von langsam an der Luft sich anwärmenden Kühlfallen in auf — 63 °C gekühlte von leichter flüchtigem ClNCO und HNCO gereinigt.

Das schwerer flüchtige CO(NCO)_2 wurde abgetrennt, indem das so vorgereinigte Produkt einige Male aus einer auf — 45 °C gekühlten Falle nach Passieren einer auf — 63 °C gekühlten Falle auskondensiert wurde. Obwohl Brom auf destill. Wege nicht abgetrennt werden konnte, ergab sich beim Einkondensieren von I in auf — 63 °C gekühlte Fallen zum Teil von selbst eine (nicht vollständig reproduzierbare) Trennung in bromfreies, hellgelbes kristallines I, das sich an der Fallenwandung abschied, und bromhaltiges flüssiges I, das sich am Fallenboden ansammelte.

Schmp. (Zers.): — 48 \pm 2 °C.

UV-Spektrum (λ_{max} , gasf. I): 292 nm.

Anmerkung

Die eingangs erwähnten Explosionen konnten unterbunden werden, indem vor Beginn der Depolymerisation von Tribromisocyanursäure und

der Reinigungsoperationen 2—3 ml Äthylalkohol in die der Vakuumpumpe vorgeschaltete Kühlfalle einkondensiert wurden. Die Handhabung von flüssigem I und dessen Polymerisationsprodukten erwies sich als gefahrlos.

Dimerisierung zu N-Dibromcarbamoylisocyanat

CINCO-freies I wurde 24 Stdn. in der Tiefkühltruhe (-40°C) belassen, wobei sich der gesamte Falleninhalte in einen sehr harten, verfilzten Festkörper umwandelte, der nach grobem Zerkleinern im Vak. sublimiert wurde (48 Stdn., 0,1 Torr, Badtemp. 50°C).

Ausb. an reinem II: 1,8 g (56% d. Th.) gelbe verfilzte Nadeln. Gibt mit überschüss. Alkohol Allophansäureäthylester⁷.

IR-Spektrum (Nujolsuspension, $4000\text{—}400\text{ cm}^{-1}$): 2284 (Sch), 2255 s, 1630 s, 1259 s, 938 m, 818 w, 697 s, 584 s, 569 s, 397 m.

UV-Spektrum (λ_{max} , CCl_4): 381 nm.

Literatur

- ¹ W. Gottardi, *Angew. Chem.* **83**, 445 (1971).
- ² W. Gottardi, *Mh. Chem.* **98**, 1615 (1967).
- ³ E. Nachbaur und W. Gottardi, *Mh. Chem.* **97**, 115 (1966).
- ⁴ W. Gottardi und D. Henn, *Mh. Chem.* **100**, 1860 (1969).
- ⁵ W. Gottardi und D. Henn, *Mh. Chem.* **101**, 11 (1970).
- ⁶ W. Gottardi und D. Henn, *Mh. Chem.* **101**, 264 (1970).
- ⁷ L. Birckenbach und M. Linhard, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **62**, 2261 (1929).
- ⁸ H. Galal-Gorchev und J. C. Morris, *Inorg. Chem.* **4**, 899 (1965).
- ⁹ H. H. Eysel und E. Nachbaur, *Z. anorg. allgem. Chem.* **381**, 71 (1971).
- ¹⁰ Eigene Untersuchungen, unveröffentlicht.
- ¹¹ J. Jander und Chr. Lafrenz, *Z. anorg. allgem. Chem.* **349**, 57 (1967).
- ¹² Diese neue Darstellungsmethode ist der bereits berichteten² vor allem im Hinblick auf die Darstellung größerer Mengen überlegen, führt aber zu keinem reinen Produkt, da ein vollständiger Chloraustausch nicht erzielt werden konnte.