

Schwebemethode von uns bestimmte spezifische Gewicht 2.03 dürfte sich von dem wahren Werte nicht weit entfernen.

Auf die übrigen Ausführungen Lincks einzugehen, halte ich nicht für erforderlich, da sie bereits von A. Stock<sup>1)</sup> zurückgewiesen sind.

### 93. Fritz Baum:

#### Zur Darstellung von Bromcyan und Cyanamid-derivaten<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 24. Januar 1908.)

Zur Darstellung von Bromcyan läßt man nach der von R. Scholl angegebenen Methode<sup>3)</sup> eine konzentrierte, kalte Cyankaliumlösung (1 Mol.) zu mit etwas Wasser bedecktem Brom (1 Mol.) unter guter Kühlung bis zum Verschwinden der Bromfarbe langsam zutropfen und destilliert aus dem zum Schluß resultierenden Krystallbrei, — nach Scholl vermutlich eine Doppelverbindung von Bromkalium und Bromcyan —, letzteres auf dem Wasserbade ab. Durch das vorsichtige Zutropfen der Cyankaliumlösung zum Brom wird die Bildung von die Ausbeute stark beeinträchtigenden azulmartigen Massen vermieden, die bei der Einwirkung überschüssigen Cyankaliums auf das gebildete Bromcyan entstehen.

Da das Bromcyan in der letzten Zeit besonders dank der bequemeren Zugänglichkeit mit Hilfe des geschilderten Verfahrens vielfach zu verschiedenen Umsetzungen angewandt wurde, dürfte eine weitere Vereinfachung desselben nicht unwillkommen sein.

Die Isolierung des Bromcyans aus dem zum Schluß resultierenden Krystallbrei durch Destillation ist bei seinen fürchterlichen Eigenschaften eine recht unangenehme Operation, um so mehr, als infolge des nahe bei einander liegenden, verhältnismäßig niedrigen Siede- und Erstarrungspunktes beständig die Gefahr einer Verstopfung des Destillierapparates droht. Es hat sich nun gezeigt, daß man für die Fälle, wo man das Bromcyan nicht in Substanz darstellen, sondern direkt weiter verarbeiten will, diese Unbequemlichkeit vollkommen umgehen kann, da sich das Bromcyan aus dem zum Schlusse resultierenden Krystallbrei mit größter Leichtigkeit gänzlich ansäthern läßt. Es ist auch gar nicht nötig, mit stark konzentrierten Lösungen zu arbeiten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 250 [1908].

<sup>2)</sup> Vergl. Fußnote in der folgenden Mitteilung.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **29**, 1822 [1896].

Unbeschadet der Ausbeute kann man auch eine viel verdünntere Cyankaliumlösung anwenden, und da die Reaktion infolgedessen viel mäßiger verläuft, bedeutend an Zeit und Mühe sparen. Nach dem Ausäthern des Bromcyans wird die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und auf ein bestimmtes Volumen gebracht, dessen Gehalt sich aus der verbrauchten Brommenge berechnet oder auch durch Titration mit Natriumäthylat bestimmt werden kann. Eine rasche Bestimmung ließe sich wohl auch auf aräometrischem Wege erreichen.

Solche Bromcyanlösungen wurden direkt mit Methylamin bzw. mit Anilin zu den entsprechenden Cyanamiden umgesetzt. Sowohl das Methylcyanamid wie das Phenylcyanamid sind wenig beständige Körper. Ersteres läßt sich bei Zimmertemperatur wohl längere Zeit unverändert aufbewahren, erleidet aber bei einer nur etwas höheren Temperatur sehr leicht eine heftige Umlagerung in sein trimolekulares Polymere — ein Unfall, der sich leicht einstellen kann, wenn man das erhaltene Reaktionsprodukt durch Erwärmen im Vakuum unter Durchleiten eines Luftstromes von den Resten des Lösungsmittels und einem etwa vorhandenen Überschuß an Bromcyan befreien will, und dabei die Temperatur des Wasserbades über 50—55° steigen läßt.

Das Phenylcyanamid lagert sich beim Einengen der Reaktionslösungen, ebenso wenn man es durch Lösen in Lauge und Wiederfällen mit Säure reinigen will, sehr leicht in sein trimolekulares Polymere um. Läßt man eine ätherische Lösung des Phenylcyanamids stehen, so hat sich nach zwei bis drei Wochen größtenteils alles polymerisiert und wegen der Unlöslichkeit in Äther aus der Lösung abgeschieden. Es empfiehlt sich daher, die frisch bereiteten Präparate möglichst rasch weiter aufzuarbeiten.

So läßt sich an die modifizierte Darstellung von Bromcyan und die direkte Umsetzung desselben mit Anilin sogleich weiter die mit Chloressigsäureester zu dem bereits beschriebenen Cyananilidoessigester<sup>1)</sup> anschließen, sowie das nicht erst isolierte Methylcyanamid mit Cyanessigsäure in ätherischer Lösung, wie in der folgenden Mitteilung eingehender berichtet wird, leicht in Cyanacetylmethylharnstoff überführen.

---

1) W. Traube und v. Wedelstädt, diese Berichte **33**, 1386 [1900].

---