

19. Erwin Ott und Ernst Ohse¹⁾: Zur Kenntnis einfacher Cyan- und Cyanurverbindungen.**II. Über das Cyanurtriazid, (C₃N₁₂).**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1920.)

In der ersten Mitteilung²⁾ wurden der Aufbau und die Eigenschaften des Cyanurcyanids beschrieben, das wegen seiner vollständigen Entpolymerisierbarkeit zum Dicyan auch den Namen Hexacyan erhielt. Da es sich in seinem chemischen Verhalten auf das engste an die schon seit langem bekannten Cyanurhalogenide anschließt, sich vor ihnen aber durch eine ganz außerordentlich gesteigerte Reaktionsfähigkeit gegenüber Wasser und Alkoholen auszeichnet, was sich durch die mehrfachen Konjugationen von doppelten und dreifachen Bindungen erklären ließ, war es schon im Hinblick auf diese Beobachtungen von Interesse, auch das Cyanurtriazid kennen zu lernen, da sich die Stickstoffwasserstoffsäure und ihre Abkömmlinge ja in vieler Hinsicht den Halogenwasserstoffsäuren und der Blausäure anreihen. Wie aus der Bruttoformel C₃N₁₂ hervorgeht, steht das Cyanurtriazid auch noch in anderer Beziehung zum Hexacyan. Es ist wie dieses nur aus Kohlenstoff und Stickstoff aufgebaut, und die Zahl solcher Verbindungen von genau bekanntem Bau erhöht sich durch diese beiden Cyanurverbindungen auf 6.

Versuche zur Darstellung des Cyanurtriazids sind schon vor längerer Zeit von H. Finger³⁾ ausgeführt worden. Er erhielt aus Cyanurchlorid und Hydrazin-hydrat das Cyanurtrihydrazid. Die Lösung desselben in verdünnter Säure lieferte auf Zusatz von Natriumnitrit einen weißen Niederschlag, der beim Erhitzen explodierte, und aus dem sich durch Alkalien Alkaliazid abspalten ließ. Finger vermutete, daß in diesem Niederschlag das Cyanurtriazid vorliege, und stellte den baldigen analytischen Nachweis dieser Vermutung in Aussicht.

¹⁾ E. Ohse, Dissert., Münster 1920. ²⁾ B. 52, 656 [1919].

³⁾ H. Finger, J. pr. [2] 75, 103, 104 [1907].

Bei der Nachprüfung der Angaben Fingers hat sich ergeben, daß die Diazotierung der zweiten und vor allem der dritten Hydrazidogruppe so schwer erfolgt, daß es uns auch durch Veränderung der Versuchsbedingungen nicht gelang, auf diesem Wege chemisch reines Cyanurtriazid zu erhalten. Auch durch fraktionierte Krystallisation war es nicht möglich, reines Cyanurtriazid aus den bei der Diazotierung des Trihydrazids erhaltenen Gemischen zu gewinnen, da dieses anscheinend ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die Zwischenprodukte besitzt und auch mit ihnen Mischkrystalle zu bilden scheint¹⁾. Die hochwertigsten durch Diazotierung von Trihydrazid erhaltenen Präparate enthielten 82.0—82.1 % N, während sich für das Triazid 82.36 % berechnen. Diese Differenz weist hier deshalb auf eine beträchtliche Verunreinigung, vermutlich durch Cyanur-monohydrazidodiazid, hin, weil dieses Zwischenprodukt bereits 79.78 % N enthält. Es berechnet sich daher für diese Präparate ein Gehalt von etwa 10—14 % an Diazid.

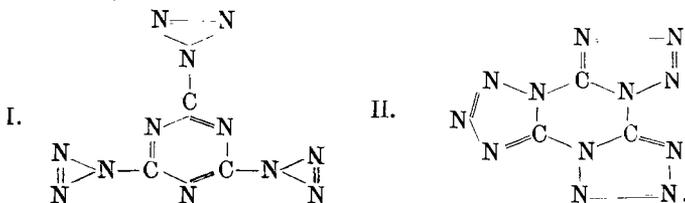
Wir haben diese Methode verlassen, da wir fanden, daß man auf einem anderen Wege, durch Umsatz von Cyanurchlorid mit Natriumazid, bequemer zu reinem Cyanurtriazid gelangen kann. Trägt man feingepulvertes Cyanurchlorid in starke wäßrige Lösungen von Natriumazid ein, so verrät eine bald eintretende schwache Erwärmung, daß eine Reaktion eintritt. Es muß aber mit allem Nachdruck darauf hingewiesen werden, daß dieses Eintragen des Chlorids unter sehr kräftigem, dauerndem Schütteln und in ganz kleinen Anteilen erfolgen muß, indem man jeden Zusatz erst einige Minuten einwirken läßt, bevor neues Chlorid zugefügt wird, und wobei am besten unter Eiskühlung gearbeitet wird. Unter diesen Umständen verwandelt sich das krystallinische, schwere Chlorid allmählich in einen leichten, flockigen Niederschlag des Rohazids. Wurde aber das Chlorid in großen Anteilen, oder gar in einer Portion eingetragen, so wurde mehrfach die Bildung einer zu einem weichen Klumpen zusammengeballten Reaktionsmasse beobachtet. Diese erstarrt zwar allmählich, sie besitzt aber die heimtückischen Eigenschaften der konzentrierten Stickstoffwasserstoffsäure: In einem Fall explodierte ein solcher Klumpen nach dem Abfiltrieren bei der Berührung mit einem Spatel, in einem anderen nach etwa zwölfstündigem Stehen unter der wäßrigen Mutterlauge ohne jeden äußeren

¹⁾ Die Schmelzpunkte solcher Produkte und Mischproben mit reinem Triazid weichen kaum oder gar nicht von dem des reinen Cyanurtriazids ab. (Über die Ungültigkeit des Raoult'schen Gesetzes in solchen Fällen vergl. F. W. Küster, Ph. Ch. 5, 601 [1890]; 8, 577 [1891]; ferner Richard Meyer und Wilh. Meyer, B. 52, 1249—1255 [1919].)

Anlaß von selbst. Dagegen ließ sich der bei langsamem Eintragen des Chlorids entstehende, flockige Rohazid-Niederschlag bei ungefähr 15-maliger Wiederholung stets gefahrlos absaugen, mit Wasser auswaschen und aus Alkohol umkrystallisieren, und zwar entweder noch feucht oder nach dem vollständigen Trocknen auf Filtrierpapier an der Luft.

Die Reaktionsfähigkeit des Cyanurtriazids, die vor allem im Vergleich zum Cyanurcyanid und den Cyanurhalogeniden Interesse bietet, ist eine ganz auffallend geringe. Das Triazid ist im Gegensatz zu den genannten Verbindungen auch ohne Ausschluß der Luftfeuchtigkeit unverändert haltbar, es kann ohne Zersetzung aus kochendem Alkohol krystallisiert werden und widersteht sogar der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren bei wochenlangem Schütteln in der Kälte, was aus den ausführlicher im experimentellen Teil dargestellten Beobachtungen bei der Diazotierung des Cyanurtrihydrazids hervorgeht.

Auf Grund dieser im Vergleich zu den Cyanurhalogeniden und vor allem zum Cyanurcyanid geringen Reaktionsfähigkeit der neuen Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindung und ihrer relativ geringen Schlagempfindlichkeit könnte man für sie anstatt der im vorhergehenden angenommenen Formel eines Cyanurtriazids (I.) auch die isomere Form eines Cyanur-tri-tetrazols (II.) in Erwägung ziehen¹⁾:



Bei der stets sehr verschiedenen Reaktionsfähigkeit der 3 Substituenten des Cyanurrings wäre auch der Eintritt einer partiellen Tetrazolbildung, also Entstehung von Verbindungen, die gleichzeitig Azid- und Tetrazolgruppen enthalten, als noch wahrscheinlicher in Erwägung zu ziehen.

Wenn wir auch eine gewisse Berechtigung solcher Tetrazolformeln nicht verkennen, so können wir uns doch nicht entschließen, ihnen gegenüber der Triazidformel den Vorzug zu geben. Denn die

¹⁾ Eine solche Formulierung wurde besonders von G. Schröter befürwortet bei Gelegenheit einer Diskussion, die sich an den von mir auf der 86. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Nauheim gehaltenen Vortrag über die hier beschriebenen Untersuchungen anschloß. (Referat darüber Ch. Z 44, Nr. 123, 758 [1920]). E. Ott.

Leichtigkeit, mit der der Tetrazolringschluß stets erfolgt, ist zugleich auch ein Kennzeichen für seine große Stabilität¹⁾, und es ist bisher kein Beispiel für seine Aufspaltung durch Verseifung bekannt geworden, das sich mit der Leichtigkeit in Parallele setzen ließe, mit der sich das Cyanurtriazid bei der Anwendung von verdünnten wäßrigen Alkalien vollständig unter Abspaltung von Alkali-azid verseifen läßt²⁾.

Außerdem vermuten wir, daß die Konstitution eines Cyanur-tritetrazols³⁾ dem Polymerisationsprodukt des explosiven Cyanazids zukommt. Nach den Angaben von C. Darzens⁴⁾ ist dieses Polymere so beständig, daß es durch Schlag nicht mehr zur Explosion gebracht wird, was uns besser den Eigenschaften von Tetrazolringen zu entsprechen scheint, besonders wenn sie in Form des stabilen Cyanurringsystems aneinander gelagert sind.

Wir beabsichtigen, bisher erfolglose Versuche zur Gewinnung dieses polymeren Cyanazids fortzusetzen, und es ist zu hoffen, durch sie zugleich mit der Weiteruntersuchung des Cyanurtriazids, die gleichfalls nach verschiedenen Richtungen hin im Gange ist, die erwähnte Konstitutionsfrage einer entscheidenden experimentellen Prüfung unterwerfen zu können.

Darstellung des Cyanurtriazids aus Cyanurchlorid und Natriumazid.

Man trägt 6.2 g fein gepulvertes Cyanurchlorid allmählich im Laufe von 1–2 Stdn. in ganz kleinen Anteilen in die eisgekühlte Lösung von 10 g reinem Natriumazid in 60–70 ccm Wasser ein. Jeden Zusatz läßt man unter kräftigem Schütteln erst einige Minuten mit der Natriumazidlösung in Reaktion treten, bevor neues Chlorid eingetragen wird. Nach beendetem Eintragen bleibt der allmählich leicht und flockig gewordene Niederschlag noch 2–3 Stdn. zur Vollendung der Reaktion mit der wäßrigen Mutterlauge in Berührung, wird alsdann abgesaugt, mehrfach mit Wasser gewaschen und auf einer mehrfachen Lage Filtrierpapier an der Luft getrocknet. Man erhält auf diese Weise etwa 85–89 % der Theorie an Rohprodukt, aus dem sich durch 1–2-maliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol reines Cyanurtriazid vom Schmp. 94° gewinnen läßt.

Eine Erhöhung der Rohausbeute auf 95 % der Theorie, wobei zugleich ein erheblich höherwertiges Rohprodukt gewonnen wurde, ließ sich durch Zusatz von Aceton bei der Darstellung erreichen.

¹⁾ Vergl. z. B. Darstellung des 5-Oxy-tetrazols mit Hilfe der Kalischmelze: M. Freund und Th. Paradies, B. 34, 3111, 3119, 3120 [1901].

²⁾ Vergl. S. 184.

³⁾ oder durch partielle Tetrazolbildung stabilisierter Tetrazol-azide.

⁴⁾ C. r. 154, 1233 [1912]; Ref. C. 1912, II 16.

Es konnte in diesem Fall auch das Chlorid in einer Portion eingetragen und die Reaktion durch kurzes Erwärmen vervollständigt werden. Es wurde dazu auf folgende Weise verfahren:

5 g Natriumazid wurden in 20 ccm Wasser gelöst, 30 ccm Aceton zugefügt und in einer Portion 3.1 g Cyanurchlorid zugegeben, das sich sogleich in dem Aceton auflöst. Unter kräftigem Schütteln wird 5—10 Min. auf etwa 40—50° erwärmt und die Reaktionsflüssigkeit zum Abdunsten des Acetons in eine flache Schale gegossen. Allmählich krystallisiert dabei das Triazid in Nadeln aus und wird nach der vollständigen Entfernung des Acetons abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug 3¼ g = 95 % der Theorie. Das Produkt war schon fast rein und lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol mit nur sehr geringen Verlusten reines Triazid.

Eigenschaften des Cyanurtriazids.

Das in reinem Zustand bei 94° schmelzende Triazid zeigt ein hervorragendes Krystallisationsvermögen. Seine Krystalle besitzen starken Glanz und wie die anderer Kohlenstickstoffe (z. B. Hexacyan) großes Lichtbrechungsvermögen. Es ist in Alkohol in der Siedehitze sehr leicht, in der Kälte nur wenig löslich; in Aceton löst es sich auch in der Kälte sehr leicht. Auch im feinkrystallinischen Zustand ist es ziemlich voluminös, beim Schmelzen fällt es ungefähr auf den dritten Teil seines Volumens zusammen und besitzt nach dem Wiedererstarren die Dichte $D_{13^{\circ}}^{13^{\circ}} = 1.54$. Die im Röhrchen zur Schmelzpunktsbestimmung verwendeten Proben sind daher zu einem winzigen Tröpfchen zusammengelaufen. Hält man aber ein solches Capillarröhrchen in die Flamme, so explodiert das Azid unter violetterm Aufleuchten der ganzen Capillare mit lautem, scharfem Knall, wobei man einen Stoß gegen die Hand verspürt.

Während auch bei längerem Schmelzen bei 100° keinerlei Zersetzung eintritt, explodiert das Azid bei langem Erhitzen auf 150—160°, wobei häufig zunächst ein Teil sublimiert, oder bei kurzem Erhitzen auf 170—180°, ohne daß zuvor eine wesentliche Gasentwicklung eintritt, ebenso durch kräftigen Schlag und Stoß. Die Sensibilität ist aber nicht größer als die des Knallquecksilbers. Das ist recht auffallend, da man hätte erwarten können, durch die Anhäufung von drei Azidgruppen in einem zu über 80% aus Stickstoff bestehenden Molekül zu einer Verbindung vom heimtückischen Verhalten der Stickstoffwasserstoffsäure zu kommen. Es scheint daher, daß es die große Stabilität des Cyanurkerns ist, die eine relativ gefahrlose Konzentration so vieler Azidgruppen auf so kleinem Raum ermöglicht.

Im Hinblick auf die Untersuchungen von L. Wöhler¹⁾, der beobachtete, daß die Schwermetallazide, besonders das Mercuriazid, in Form größerer Krystalle eine große Schlagempfindlichkeit besitzen, die beim Mercuriazid die des Jodstickstoffs erreicht, während sie als feinkrystallinische Niederschläge ausgefällt ganz erheblich weniger schlagempfindlich sind, wurde das Cyanurtriazid aus den alkoholischen Lösungen stets durch sehr schnelles Abkühlen in feinkrystallinischer Form abgeschieden. Läßt man die heißen alkoholischen Lösungen ganz langsam abkühlen, so scheidet sich das Triazid in mehr als zentimeterlangen Nadeln ab, wobei sich öfters ein Knacken bemerkbar macht, das beweist, daß bei so großen Krystallen auch hier gefährliche Spannungen bestehen. Bei mäßig großen Krystallen ist die Gefahr aber längst nicht so groß wie bei den Schwermetallaziden. Bis zu mehreren Millimetern lange Krystallprismen wurden sehr oft mittelst eines Hornspatels auf einer Kartonunterlage zerkleinert, ohne daß jemals eine Explosion eintrat.

Zur Ermittlung der Schlagempfindlichkeit wurde das fein zerriebene Cyanurtriazid zwischen zwei blanken Stahlwürfeln von etwa 1 cm Kantenlänge in dünner Schicht verteilt. Ein auf den oberen Stahlwürfel herabfallendes 100-g-Gewicht brachte von einer Fallhöhe von 15 cm ab das Azid zur Explosion.

Mit drahtförmigem Kupferoxyd gemischt, ließ sich das Triazid gefahrlos verbrennen, der Stickstoff entwickelt sich dabei stets sehr gleichmäßig:

I. 0.1077 g Sbst.: 75.5 ccm N (14.5°, 751.8 mm). — II²⁾. 0.0537 g Sbst.: 37.6 ccm N (14°, 753 mm). — III. 0.1369 g Sbst.: 0.0890 g CO₂, 0.0011 g H₂O. — IV. 0.1370 g Sbst. in 13.377 g Aceton: 0.085° Siedepunktserhöhung.

C₃N₁₂. Ber. C 17.64, H 0.00, N 82.36, M.-G. 204.1.
Gef. » 17.73, » 0.09, » 82.34, 82.51, » 216.9.

Verseifung des Cyanurtriazids.

0.1449 g Triazid lösten sich beim Digerieren mit 50 ccm ¹/₁₀-Natronlauge bei 50° in wenigen Minuten auf. Nach 5 Min. wurde die klare, noch alkalische Lösung abgekühlt und nach dem Abstumpfen mit Salpetersäure die Cyanursäure durch Bariumnitrat ausgefällt. Aus dem Filtrat wurde nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Silbernitrat die Stickstoffwasserstoffsäure abgeschieden und das Stickstoffsilber zuerst mit Wasser, dann mit Aceton gewaschen und bei 100° getrocknet. Seine Menge (0.3195 g) entsprach der berechneten (0.3192 g), woraus hervorgeht, daß bei dieser gelinden Form der Verseifung alle Azidgruppen abgespalten worden sind.

¹⁾ Z. Ang. 24, 2094, 2095, 2096 [1911]; vergl. auch Th. Curtius, B. 24, 3344, 3345 [1891].

²⁾ Die Substanz zu den Analysen II und III wurde nach dem Verfahren unter Aceton-Zusatz dargestellt und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert.

Untersuchung der Zerfallsprodukte bei der explosiven Zersetzung des Cyanurtriazids im luftleeren Raum.

Das Triazid wird auf einem dünnwandigen Glasscherben, der mit dünnem Eisendraht (Blumendraht) spiralenförmig umwickelt und dann tariert ist, geschmolzen. Es gelingt dies leicht und vollkommen gefahrlos mit Hilfe eines senkrecht stehenden, von außen durch einen Dampfmantel geheizten, weiten Reagensglases, in dem der Scherben an den beiden Drahtenden freischwebend aufgehängt ist. Das Azid haftet nach dem Erstarren sehr fest, und das Ganze kann nun auf der analytischen Wage genau gewogen und alsdann mittelst der beiden Drahtenden an zwei dicken Eisendrähten im Mittelpunkt einer starkwandigen Glasflasche von 5 l Inhalt schaukelförmig aufgehängt werden. Nachdem die Flasche mittelst einer Töppler-Pumpe auf weniger als 1 mm Druck evakuiert worden ist, wird die Explosion mittelst eines durch die Eisendrähte geschickten elektrischen Stromes ausgelöst, wobei eine prächtige Cyanflamme beobachtet wird. Die Explosionsgase werden alsdann abgepumpt und über Quecksilber aufgefangen. Sie bestehen aus Stickstoff und Dicyan, und ihre Menge entspricht der berechneten, woraus hervorgeht, daß alles Triazid explodiert und nichts zerstäubt ist¹⁾.

Aus dem Gasgemisch wurde das Dicyan durch Absorption mit Natronlauge herausgenommen und das entstandene Cyannatrium qualitativ durch die Silbernitrat- und die Berlinerblau-Probe nachgewiesen.

I. 0.1903 g Triazid gaben 139 ccm Gas bei 14° und 750 mm, während sich 134.1 ccm berechnen. Durch Natronlauge wurden davon 14.1 ccm absorbiert, woraus sich ergibt, daß 41.8% des Kohlenstoffs als Dicyan abgespalten wurden.

II. 0.1514 g Triazid gaben 11 ccm Dicyan = 40.9%.

Versuche zur Darstellung von Cyanurtriazid durch Diazotierung von Cyanurtrihydrazid.

Das Trihydrazid²⁾ wird nach unseren Erfahrungen am besten nicht nach den Literaturangaben, sondern durch mehrstündiges Erwärmen von Trimethylcyanurat mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad dargestellt. Es ist dann nach dem Auskochen mit Alkohol rein und in verd. Mineralsäuren klar löslich.

1.71 g Trihydrazid wurden in 20 ccm Wasser suspendiert, durch Zugabe von 15 ccm rauchender Salzsäure gelöst und durch allmähliche Zugabe von

¹⁾ Andere Explosivstoffe, wie das Knallquecksilber, zerstäuben bekanntlich unter diesen Bedingungen teilweise.

²⁾ H. Finger, J. pr. [2] 75, 103, 104 [1907]; E. v. Meyer und F. Näbe, J. pr. [2] 83, 521 [1910]; Fritz Näbe, Dissertat.: Zur Kenntnis des Cyanurbromids (Leipzig, 1907); R. Stollé, B. 46, 2338 [1913].

10.5 g Natriumnitrit, was dem Fünffachen der für die vollständige Diazotierung zum Triazid berechneten Menge entspricht, diazotiert. Der ausgefällte Niederschlag wurde nach 2 Stdn. abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Obwohl sein Schmelzpunkt von dem des reinen Triazids nicht sehr verschieden war, besaß das Produkt nicht den richtigen Stickstoffgehalt:

0.0541 g Sbst.: 35.9 ccm N (16°, 758.3 mm). — 0.0546 g Sbst.: 36.4 ccm N (16°, 758.0 mm).

C_3N_{12}	Ber N 82.36.	
$C_3N_3(N_3)_2(NH.NH_2)_2$	> > 79.78.	Gef. N 78.21, 78.54.
$C_3N_3(N_3)(NH.NH_2)_2$	> > 76.90.	

Zur Nachdiazotierung wurde ein auf diese Weise bereiteter Niederschlag auf der Schüttelmaschine während der nachstehend angegebenen Zeiten dauernd mit der wäßrigen Lösung in Berührung gehalten, wobei der sauer gehaltenen Flüssigkeit von Zeit zu Zeit kleine Natriumnitrit-Mengen zugefügt wurden. Zu den angegebenen Zeiten wurden Proben des Niederschlags abgesaugt, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert und ihr Stickstoffgehalt ermittelt¹⁾, wobei sich folgende Werte ergaben:

I. 0.0915 g Sbst.: 64.3 ccm N (24.5°, 756 mm). — II. 0.0973 g Sbst.: 67.9 ccm N (18°, 756 mm). — IIa. 0.1090 g Sbst.: 76.0 ccm N (18.6°, 756 mm). — III. 0.1022 g Sbst.: 72.1 ccm N (18.4°, 753.5 mm). — IV. 0.1064 g Sbst.: 75.7 ccm N (21°, 756 mm). — V. 0.1025 g Sbst.: 71.5 ccm N (19.5°, 761 mm). — Va. 0.1047 g Sbst.: 73.1 ccm N (18.9°, 757.3 mm).

Gefunden: I. Nach 12 Stunden N 80.59.

II. und IIa. » 30 » » 81.41, 81.17.

III. » 2½ Wochen » 81.93.

IV. » 3½ » » 82.13. C_3N_{12} . Ber. N 82.36.

V. und Va. 5 » » 81.50, 81.36.

Daß der nach etwa 3½ Wochen erreichte Höchstwert nach 5 Wochen wieder stark zurückging, deutet auf zunehmende Verseifung unter Bildung von Cyanursäure hin, wodurch der Niederschlag wieder unreiner wird.

Auch die Einwirkung von flüssigem N_2O_3 und von alkoholischen Lösungen desselben führten nicht zum Ziel.

¹⁾ Die Schmelzpunkte weichen von dem des reinen Triazids nicht ab, können also durchaus nicht als Reinheitskriterium der auf diesem Wege dargestellten Präparate gelten!