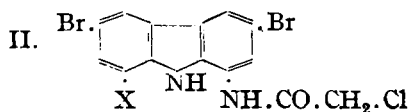
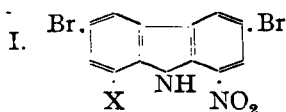


480. **Hans Lindemann und Franz Mühlhaus:**
Abkömmlinge des Amino-1-carbazols¹⁾.

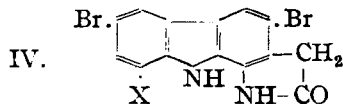
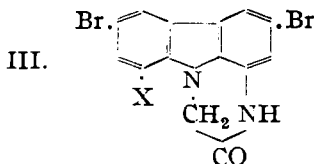
[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
 (Eingegangen am 22. September 1925.)

Die Gewinnung kondensierter Systeme, die den Kern-Stickstoff des Carbazols als Ringglied enthalten, ist bisher nicht gelungen. Über dahinzielende Versuche wurde vor einiger Zeit von anderer Seite berichtet²⁾. Auch wir haben uns vergeblich bemüht, von *N*-Derivaten des Carbazols aus Ringschlüsse über der 1,9-Stellung durchzuführen. Dagegen hat es sich als möglich erwiesen, von 1-Derivaten ausgehend, derartige Ringangliederungen unter Beteiligung des Kern-Stickstoffatoms zu bewirken. In das Carbazol-Molekül eintretende Substituenten suchen das Kohlenstoffatom 1 auf, wenn die beiden *p*-Stellungen zur Iminogruppe besetzt sind. So erhält man Abkömmlinge des Nitro-1-carbazols bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Dihalogenderivate des Carbazols. Für die aus Dibrom-3,6-carbazol gewonnene Mononitroverbindung (I, X = H) ist die 1-Stellung der Nitrogruppe dadurch eindeutig festgelegt, daß der gleiche Stoff bei der Bromierung des Nitro-1-carbazols³⁾ erhalten wurde.



Ebenso erwies sich das aus Tribrom-carbazol und Salpetersäure erhaltene Nitroderivat als identisch mit dem Einwirkungsprodukt von Brom im Überschuß auf das Nitro-1-carbazol. Auch für diese Tribrom-nitro-Verbindung (I, X = Br) steht also der Ort der Nitrogruppe sicher fest.

Die Reduktion beider Nitrokörper I zu den entsprechenden Aminen läßt sich mit Natriumdisulfid bzw. Zinnchlorür-Salzsäure ausführen. Die entstehenden Aminoverbindungen zeigen keine Neigung zu *ortho*-Kondensationen; sie reagieren nicht mit *o*-Chinonen, sie liefern mit salpetriger Säure keine Triazol-Abkömmlinge und ihre Acetylverbindungen sind nicht in Benzimidazol-Derivate überzuführen. Dagegen läßt sich Ringbildung erzwingen, wenn die Chloracetyl-Derivate der Amine (II) mit starkem Alkali behandelt werden. Es entstehen gesättigte Verbindungen, die um 1 Mol. Salzsäure ärmer sind als die Chloracetyl-derivate; von vornherein kommen für sie nur zwei Formeln in Betracht. Je nach der Richtung, in der die Halogen-

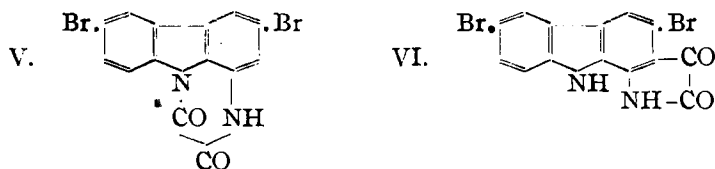


wasserstoff-Abspaltung erfolgt ist, kann sie zu Piperazin-Derivaten der Formel III oder zu Abkömmlingen des Oxindols der Formel IV geführt haben. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten wurde durch

¹⁾ Frühere Abhandlungen: B. 57, 555, 1316 [1924], 58, 1221 [1925].

²⁾ R. Seka, B. 57, 1527 [1924]. ³⁾ B. 57, 1316 [1924].

die Aufspaltung des Oxydationsproduktes der Dibromverbindung erbracht. Der aus dem Chloracetylderivat II ($X = H$) mittels Alkalis erhaltene Stoff läßt sich durch salpetrige Säure in Eisessig-Lösung in eine Dioxo-Verbindung überführen, der sicher Formel V zukommt. Denn sie wird beim Erhitzen mit starkem Alkali unter Rückbildung des Dibrom-3.6-amino-1-carbazols aufgespalten; ein Isatin-Derivat der Formel VI aber müßte unter diesen Umständen eine Carbazol-carbonsäure liefern.



Damit steht auch für die Monooxoverbindung die Konstitution gemäß Formel III fest.

Beschreibung der Versuche.

Dibrom-3.6-carbazol.

Zu einer siedenden Suspension von 50 g Carbazol in 600 ccm Schwefelkohlenstoff läßt man eine Mischung von 31 ccm Brom und 150 ccm Schwefelkohlenstoff allmählich hinzutropfen. Bromwasserstoff entweicht in Strömen. Das Carbazol löst sich allmählich auf; bald darauf beginnt die Abscheidung des Dibromids. Man saugt heiß ab und krystallisiert aus Alkohol um. Aus der Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge lassen sich weitere Mengen gewinnen. Der Stoff schmilzt bei 213° und stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Mazzara und Leonardi⁴⁾ beschriebenen, aus der zugehörigen Benzoylverbindung dargestellten Produkt überein.

Die *N*-Acetyl-Verbindung wird erhalten, wenn man das Dibromid mit Acetanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure aufkocht. Sie scheidet sich beim Erkalten aus. Löslich in heißem Alkohol oder Eisessig, leichter in Benzol oder Toluol. Aus Eisessig kleine, weiße Nadeln vom Schmp. 189° .

0.1706, 0.1244, 0.1346 g Subst.: 0.1748, 0.1269, 0.1376 g AgBr.

$C_{14}H_8ONBr_2$. Ber. Br 43.55. Gef. Br 43.60, 43.41, 43.50.

Die *N*-Nitroso-Verbindung entsteht beim allmählichen Eintragen von Natriumnitrit (1.2 g auf 5 g Dibromid) in die mäßig heiße Eisessig-Lösung (200 ccm) des Dibrom-carbazols. Das Nitrosamin scheidet sich sofort in hellgelben Flocken ab. Aus Benzol oder Toluol hellgelbe, rosettenförmig angeordnete Nadeln, die in Äther, Alkohol, Eisessig schwer löslich sind. Der Stoff beginnt bei 180° sich braun zu färben und schmilzt bei 192° unter lebhafter Zersetzung. Die Nitrosogruppe wird schon durch Erwärmen mit alkohol. Salzsäure oder Kochen mit wäßrigem Aceton wieder abgespalten.

N-Methyl-Verbindung: 5 g Dibromid werden in 100 ccm Alkohol unter Zusatz von 2 ccm 50-proz. Kalilauge in der Sidehitze gelöst und nach dem Erkalten mit 5 ccm Dimethylsulfat versetzt. Beim Schütteln scheidet sich bald Kaliumsulfat ab; man kocht etwa 3 Minuten am Rückflußkühler, läßt erkalten, wiederholt die Operation unter erneutem Zusatz von Kalilauge und Methylsulfat noch zweimal und gießt in Wasser. Aus Alkohol oder Eis-

⁴⁾ B. 29, Ref. 292 [1896].

essig weiße Nadeln vom Schmp. 158—160°. Das Gemisch von Dibrom-carbazol und seinem Methylderivat gibt beim Schmelzen eine tiefblaue Färbung.

0.1432, 0.1456, 0.1256 g Subst.: 0.1582, 0.1613, 0.1386 g AgBr.

$C_{13}H_9NBr_2$. Ber. Br 47.15. Gef. Br 47.01, 47.14, 46.96.

Nitro-1-dibrom-3.6-carbazol (I, X = H).

50 g Dibrom-carbazol werden in 600 ccm kochendem Eisessig gelöst und heiß mit einer Mischung von 10 ccm Salpetersäure (D. 1.4) und 100 ccm Eisessig versetzt. Die Nitroverbindung fällt sogleich in gelbroten Flocken aus, die bei anhaltendem Kochen in krystalline, glänzende Blättchen übergehen. Beim Absaugen erhält man 40 g reines Dibrom-nitro-carbazol; aus der Mutterlauge erhält man beim Erkalten weitere Mengen eines weniger reinen Produkts. Der Stoff ist in Schwefelkohlenstoff, Benzin, Benzol schwer löslich, löslich in heißem Anilin, Nitrobenzol oder Tetrachloräthan. Schmp. 260°. In alkoholischem Alkali löst er sich unter Bildung eines tief blaurot gefärbten Alkalisalzes, das schon durch Wasser wieder hydrolytisch gespalten wird.

0.1363 g Subst.: 0.1935 g CO_2 , 0.0207 g H_2O . — 0.1909 g Subst.: 13.3 ccm N (19.5°, 751 mm). — 0.1184 g Subst.: 0.1205 g AgBr.

$C_{12}H_8O_2N_2Br_2$. Ber. C 38.92, H 1.62, N 7.6, Br 43.24.

Gef. „ 38.73, „ 1.70, „ 8.0, „ 43.31.

Den gleichen Stoff erhält man, wenn man Nitro-1-carbazol in Schwefelkohlenstoff-Lösung mit der berechneten Menge Brom versetzt.

N-Methyl-Derivat: 2 g Dibrom-nitro-carbazol werden in 75 ccm Alkohol und 10 ccm 20-proz. Kalilauge gelöst. Die tief blaurote Lösung wird nach dem Erkalten mit 5 ccm Dimethylsulfat bis zur Entfärbung durchgeschüttelt; nötigenfalls wird etwas erwärmt. Ein Teil der Nitroverbindung entzieht sich der Reaktion. Man macht deshalb erneut alkalisch und entfärbt wiederum mit Dimethylsulfat. Die Umsetzung ist beendet, wenn eine Probe des Reaktionsgemisches beim Erwärmen mit etwas alkoholischem Alkali keine Rotfärbung mehr gibt. Dann gießt man in Wasser und krystallisiert die ausgeschiedenen gelben Flocken aus Eisessig um. Gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 221°. Zum Unterschied von der methyl-freien Verbindung geben sie mit alkoholischen Alkalien keine Rotfärbung.

0.1471, 0.1241, 0.1424 g Subst.: 0.1436, 0.1210, 0.1400 g AgBr.

$C_{13}H_9O_2N_2Br_2$. Ber. Br 41.62. Gef. Br 41.54, 41.49, 41.84.

Amino-1-dibrom-3.6-carbazol.

Die Reduktion des Nitro-1-dibrom-3.6-carbazols läßt sich auf zweierlei Weise ausführen:

1. 10 g Nitroverbindung werden in 500 ccm Alkohol gelöst und heiß mit einer Natriumdisulfid-Lösung versetzt, die man sich durch Kochen von 50 g Natriumsulfid (kryst.) mit 10 g Schwefel und 100 ccm Wasser bereitet hat. Das Gemisch wird 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht und dann unter Umrühren in Wasser gegossen. Man läßt absitzen, dekantiert wiederholt mit frischem Wasser und krystallisiert nach dem Trocknen aus Chloroform oder Benzol um.

2. Man rührt die fein pulverisierte Nitroverbindung mit Eisessig zu einem dünnen Brei an und erhitzt mit einer Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Zinnchlorür-Eisessig etwa 20 Min. zum Sieden. Nach dem Erkalten fällt man das Hydrochlorid des Amins durch Zusatz von konz. Salz-

säure völlig aus, saugt ab, entfernt die Salzsäure durch Auswaschen mit Wasser, dann das Zinn durch Digerieren mit Natronlauge oder besser mit Natriumsulfid-Lösung. Umkrystallisieren wie oben.

Das Amin schmilzt bei 192° und ist in Alkohol schon in der Kälte löslich; schwer löst es sich in Benzin, leichter in heißem Benzol, Toluol oder Chloroform, leicht in Nitrobenzol oder Anilin. Mit Mineralsäuren bildet es schwerlösliche Salze.

0.1417 g Sbst.: 0.2204 g CO_2 , 0.0269 g H_2O . — 0.1452, 0.1647 g Sbst.: 0.1600, 0.1815 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. C 42.35, H 2.35, Br 47.01.

Gef. „ 42.43, „ 2.12, „ 46.89, 46.90.

Das Amin bildet bei der Einwirkung von salpetriger Säure amorphe, braunrote Produkte von nicht einheitlichem Charakter. Mit Phenanthrenchinon kuppelt es weder in alkoholischer noch in Eisessig-Lösung. Mit Benzoylchlorid und Natronlauge liefert es eine Benzoylverbindung, mit Acetanhydrid in der Kälte ein Monoacetylderivat.

Die Benzoylverbindung entsteht bei 2-stdg. Schütteln desamins mit verd. Natronlauge und Benzoylchlorid. Der Stoff ist schwer löslich in Alkohol, Benzol, Xylol, etwas leichter in Amylalkohol oder Eisessig, leicht in heißem Anilin oder Nitrobenzol. Aus Nitrobenzol feine, weiße Nadeln, die bei 273° unter Schwarzfärbung schmelzen. Beim Reiben auf Glas zeigt die Verbindung elektrische Erscheinungen.

0.1304 g Sbst.: 0.1095 g AgBr. — $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 36.04. Gef. Br 35.74.

Die Monoacetylverbindung entsteht schon in der Kälte beim Verreiben desamins mit Acetanhydrid. Sie ist in Alkohol, Benzol, Xylol schwer löslich, leichter in heißem Eisessig oder Nitrobenzol.

0.1487, 0.1866 g Sbst.: 0.2386, 0.3002 g CO_2 , 0.0382, 0.0407 g H_2O . — 0.1249, 0.1334, 0.1169 g Sbst.: 0.1224, 0.1315, 0.1147 g AgBr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Br}_2$. Ber. C 43.98, H 2.62, Br 41.82.

Gef. „ 43.77, 43.89, „ 2.87, 2.44, „ 41.70, 41.95, 41.76.

Die Acetylverbindung liefert beim Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure, mit Phosphoroxchlorid oder Phosphorpentoxyd kein Benzimidazol-Derivat.

Dibrom-3.6-[ω -chlor-acetylamino]-1-carbazol (II, X = H).

Man versetzt eine heiße Lösung von 7.4 g Dibrom-amino-carbazol in 300 ccm Benzol allmählich mit 2.5 g Chlor-acetylchlorid, die in 20 ccm Benzol gelöst sind. Es entsteht sofort ein Niederschlag der Anlagerungsverbindung. Trotzdem die Flüssigkeit breiartige Konsistenz annimmt, kocht man weiter, bis sich der Niederschlag in die schön ausgebildeten Nadeln der ω -Chlor-acetylamino-Verbindung umgewandelt hat. Nach dem Erkalten wird abgesaugt. Ausbeute etwa 8 g, Schmp. $265-267^{\circ}$. Der Stoff ist schwer löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, leicht in heißem Nitrobenzol.

0.2154, 0.2036 g Sbst.: 0.3191, 0.3019 g CO_2 , 0.0426, 0.0408 g H_2O . — 0.1726, 0.1534 g Sbst.: 9.8 ccm N (18.5° , 759 mm), 8.6 ccm N (19° , 762 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ON}_2\text{ClBr}_2$. Ber. C 40.36, H 2.18, N 6.73.

Gef. „ 40.41, 40.45, „ 2.21, 2.24, „ 6.64, 6.57.

Dibrom-3.6-carbazol-1.9-[oxo-3'-piperazin] (III, X = H).

Man kocht 10 g der Dibrom-[ω -chlor-acetylamino]-Verbindung mit 200 ccm Alkohol und 20 ccm 50-proz. Kalilauge 20 Min. am Rückflußkühler.

Dabei geht das Carbazol-Derivat in Lösung, während sich Kaliumchlorid abscheidet. Man verdünnt mit Wasser, gießt in Salzsäure und krystallisiert aus Nitrobenzol um. Weiße, verfilzte Nadelchen, die sich oberhalb 300° dunkel färben und bei 333° schmelzen. Der Stoff ist schwer löslich in den meisten gebräuchlichen Mitteln, löslich in Nitrobenzol oder Anilin.

0.2312, 0.1945 g Subst.: 0.3760, 0.3161 g CO₂, 0.0444, 0.0375 g H₂O. — 0.1325, 0.1472 g Subst.: 8.2 ccm N (18°, 762 mm), 9.4 ccm N (19°, 758 mm). — 0.1314, 0.1526 g Subst.: 0.1302, 0.1514 g AgBr.

C₁₄H₈ON₂Br₂. Ber. C 44.23, H 2.12, N 7.37, Br 42.06.
Gef. „ 44.37, 44.34, „ 2.16, 2.15, „ 7.28, 7.45, „ 42.17, 42.22.

Dibrom-3.6-carbazol-1.9-[dioxo-2'.3'-piperazin] (V, X = H).

Man suspendiert 1 g der vorstehend beschriebenen Monooxoverbindung in 100 ccm Eisessig, trägt 0.5 g fein gepulverten Natriumnitrits ein und erhitzt zum Kochen. Zu der siedenden Lösung gibt man noch etwas Nitrit in kleinen Portionen, bis die Menge der ausgeschiedenen Nadeln sich nicht mehr vermehrt. Man filtriert nach dem Erkalten ab und krystallisiert aus Nitrobenzol um. Weiße Nadeln vom Schmp. 435°, die in den gebräuchlichen Mitteln schwer löslich sind, löslich dagegen in viel siedendem Anilin oder Nitrobenzol.

0.1363 g Subst.: 0.2131 g CO₂, 0.0223 g H₂O. — 0.1706 g Subst.: 0.1620 g AgBr.
C₁₄H₈O₂N₂Br₂. Ber. C 42.66, H 1.60, Br 40.57. Gef. C 42.65, H 1.83, Br 40.41.

Verrührt man die Dioxoverbindung im Reagenrohr mit 50-proz. Kalilauge und erwärmt 1/2 Stde. im Wasserbad, so erfolgt unter Aufspaltung des Piperazin-Ringes Bildung des Dibrom-3.6-amino-1-carbazols.

Tribrom-3.6.8-carbazol.

Zu der Suspension von 1 Mol. (167 g) Carbazol in 1500 ccm siedenden Schwefelkohlenstoffs läßt man langsam etwas mehr als 3 Mol. Brom (155 ccm), gelöst in 300 ccm Schwefelkohlenstoff, fließen. Dabei entweicht Bromwasserstoff in Strömen. Das Carbazol geht zunächst in Lösung; bald aber beginnt die Abscheidung des farblosen Dibromids, das allmählich einen dicken Krystallbrei bildet. Bei Zugabe des dritten Mols Brom aber löst sich die Dibromverbindung wieder auf. Erst gegen Schluß der Bromierung beginnt die Abscheidung des Tribromids in spröden, meist grünlich gefärbten Nadeln. Nachdem alles Brom zugegeben ist, hält man noch einige Zeit im Sieden und läßt erkalten. Das Tribrom-carbazol ist löslich in siedendem Alkohol, Eisessig, Benzol oder Schwefelkohlenstoff. Aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 184°.

0.1070, 0.1662 g Subst.: 0.1486, 0.2310 g AgBr.
C₁₂H₆NBr₃. Ber. Br 59.36. Gef. Br 59.10, 59.15.

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf die heiße Eisessig-Lösung des Tribromids erhält man das bereits von Votocek⁵⁾ beschriebene Tetrabrom-1.3.6.8-carbazol vom Schmp. 220°. Es ist leicht löslich in siedendem Benzol oder Eisessig.

Tribrom-3.6.8-nitro-1-carbazol (I, X = Br).

10 g Tribrom-carbazol werden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit einer Mischung von 24 ccm Salpetersäure (D. 1.4) und 10 ccm Eisessig

⁵⁾ Ch. Z. 20, Rep. 190 [1896].

versetzt. Das ausgeschiedene hellgelbe Produkt geht beim Kochen der Reaktions-Flüssigkeit in intensiv gelb gefärbte Nadeln über. Man saugt sie nach dem Erkalten ab. Schmp. 264⁰, Ausbeute etwa 11 g. Der Stoff ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, etwas leichter in Benzol und Toluol, leicht löslich in Anilin oder Nitrobenzol. In alkoholischem Alkali löst er sich unter Bildung tief blaurot gefärbter Alkalisalze.

0.1430, 0.1359 g Sbst.: 0.1798, 0.1712 g AgBr.
 $C_{12}H_8O_2N_2Br_3$. Ber. Br 53.41. Gef. Br 53.51, 53.61.

Den gleichen Stoff erhält man, wenn Nitro-1-carbazol⁶⁾ in Schwefelkohlenstoff- oder Eisessig-Lösung mit überschüssigem Brom behandelt wird.

Tribrom-3.6.8-amino-1-carbazol.

25 g der Tribrom-nitro-Verbindung werden mit 750 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und mit 80 ccm einer Zinnchlorür-Eisessig-Lösung versetzt, die man sich durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in ein Gemisch von 50 g Zinnchlorür (kryst.) und 100 ccm Eisessig bereitet hat. Man kocht etwa 10 Min. am Rückflußkühler, fügt nochmals 20 ccm der Zinnchlorür-Eisessig-Lösung hinzu und bringt wiederum zum Sieden. Nach weiteren 10 Min. ist alle Nitroverbindung in Lösung gegangen⁷⁾. Aus der klaren, schwach braun gefärbten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz desamins in Nadeln ab. Man wäscht mit Eisessig, dann mit Wasser aus und erwärmt zur Überführung in die freie Base mit Ammoniak. Das Amin ist in Alkohol und Nitrobenzol leicht löslich, schwerer in Benzol oder Eisessig. Aus Benzol erhält man weiße Krystalle vom Schmp. 239⁰.

0.1468, 0.1354 g Sbst.: 0.1970, 0.1815 g AgBr.
 $C_{12}H_7N_2Br_3$. Ber. Br 57.23. Gef. Br 57.11, 57.05.

Die *N*-Acetyl-Verbindung gewinnt man durch Erwärmen desamins mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade. Aus Eisessig feine verfilzte, weiße Nadeln vom Schmp. 305⁰, die in Alkohol, Benzol und Xylol schwer löslich sind, leichter in Eisessig oder Nitrobenzol.

0.1431, 0.1211 g Sbst.: 0.1747, 0.1482 g AgBr.
 $C_{14}H_9ON_2Br_3$. Ber. Br 52.02. Gef. Br 51.95, 52.08.

Tribrom-3.6.8-[ω -chlor-acetylamino]-1-carbazol (II, X = Br).

Die siedende Lösung von 5.5 g Tribrom-amino-carbazol in 300 ccm Benzol versetzt man mit einer Mischung von 1.5 g Chlor-acetylchlorid und 10 ccm Benzol. Sofort fällt das Additionsprodukt aus. Bei etwa 3-stdg. Kochen löst es sich unter langsamer Salzsäure-Entwicklung auf. Beim Erkalten der filtrierten Lösung scheidet sich nunmehr die Chloracetylverbindung in langen, weißen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 285⁰ aus; sie sind in den gebräuchlichen Mitteln schwer löslich, leicht in siedendem Nitrobenzol.

0.1926, 0.1185 g Sbst.: 0.2711, 0.1658 g AgHal.
 $C_{14}H_8ON_2ClBr_3$. Ber. AgHal 0.2748, 0.1691 g.

⁶⁾ B. 57, 555, 1316 [1924].

⁷⁾ In einigen Fällen führte die Reduktion nicht zu einer klaren Lösung, da die Abscheidung des salzsaurenamins schon begann, ehe völlige Auflösung der Nitroverbindung erfolgt war.

Tribrom-3.6.8-carbazol-1.9-[oxo-3'-piperazin] (III, X = Br).

Man schüttelt 5 g der vorstehend beschriebenen Tribrom-[*m*-chlor-acetyl-amino]-Verbindung mit etwa 150 ccm Alkohol und 5 g festem Ätzkali bis zur Lösung — ein Vorgang, der etwa 5 Min. dauert. Dann erwärmt man mäßig auf dem Wasserbade. Dabei scheiden sich weiße Nadeln ab; sie werden abgesaugt und durch Auswaschen mit Wasser von Kaliumchlorid befreit. Der Stoff ist schwer löslich in heißem Anilin oder Nitrobenzol. Aus Nitrobenzol fast farblose Nadeln vom Schmp. 375⁰.

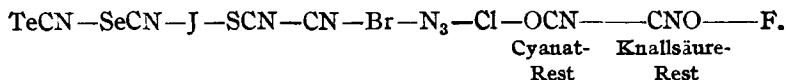
o.1244, o.1346 g Subst.: o.1532, o.1660 g AgBr.

C₁₄H₂ON₂Br₃. Ber. Br 52.24. Gef. Br 52.41, 52.48.

431. Lothar Birckenbach und Karl Kellermann:
Über Pseudohalogene (II.): 1. Der Knallsäure-Rest. 2. Das Gleichgewicht
zwischen Jod, Selenocyan und den entsprechenden Silbersalzen.
3. Polypseudohalogenide.

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]
 (Eingegangen am 21. September 1925.)

1. Vor einigen Monaten stellten wir¹⁾ für die halogenartigen Komplexe: OCN, SCN, SeCN, TeCN, N₃, CN eine Spannungsreihe auf, die die Elektroaffinität dieser „Pseudohalogene“ im Vergleich zu den echten Halogenen zu erkennen erlaubt. Nun trachteten wir danach, auch die Elektroaffinität des dem Cyanat-Rest isomeren Knallsäure-Restes zu ermitteln. Die Hoffnung, ganz analog wie bei unseren früheren Messungen, die Zersetzungsspannung des Kaliumsalzes der Knallsäure, des Kaliumfulminats, bestimmen zu können, erfüllte sich nicht. Wir erhielten bei der Behandlung einer Lösung von Quecksilberfulminat mit Kalium-Amalgam ein stets mit Kaliumhydroxyd verunreinigtes Kaliumfulminat, das sich auch durch Umkrystallisieren nicht vollständig laugenfrei erhalten ließ, so daß an Stelle des Wertes für den Knallsäure-Rest immer der tiefer gelegene der Hydroxylgruppe erhalten wurde; auch ist das Arbeiten mit Kaliumfulminat infolge der ungeheuren Explosivität der Verbindung sehr erschwert. Wir bestimmten daher den Zersetzungswert für das Quecksilberfulminat und verglichen ihn mit dem des isomeren Quecksilbercyanats. Das Fulminat wurde in der üblichen Weise aus Quecksilber, Salpetersäure und Alkohol, Quecksilbercyanat aus Mercurichlorid und Silbercyanat dargestellt. Aus den Strom-Spannungskurven geht hervor, daß der Knallsäure-Rest noch etwas stärker elektronegativer ist als der Cyanat-Rest (s. u.). Es verdient hervorgehoben zu werden, daß hier kein Unterschied besteht zwischen den Zersetzungswerten in Wasser und denen in Alkohol, wie wir ihn bei den Messungen der Kaliumsalze feststellten. Die Zersetzungsspannungen für die Halogene und Pseudohalogene und ihre Elektroaffinitäten werden also durch die Reihenfolge wiedergegeben:



¹⁾ B. 58, 786 [1925].