

257. F. Oberhauser:
Das Verhalten des Bromcyans gegenüber Metallsalzen.

(Eingegangen am 18. Mai 1927.)

Die eigenartige Wirkung des Bromcyans auf organische Substanzen, die zu seiner umfangreichen synthetischen Verwendung führte, hat namentlich J. v. Braun in zahlreichen wichtigen Arbeiten studiert. Eine Einwirkung auf anorganische Substanzen ist dagegen bisher noch kaum Gegenstand der Untersuchung gewesen, wenigstens nicht in dem Sinne, daß cyan- oder bromcyan-haltige Körper dabei festgestellt wurden. Durch die von mir an anderer Stelle veröffentlichte¹⁾ Methode der bromometrischen Bestimmung von Cyaniden und Rhodaniden, bei welcher Bromcyan auftritt, gelangte ich dazu, mich mit dem Verhalten des Bromcyans näher zu befassen. Hierbei zeigte sich zunächst, daß Bromcyan von Bromwasserstoffsäure, antimonomer Säure und Stannosalzen, selbst in konzentrierter Lösung, nur wenig angegriffen wird, während Jodcyan nach Arbeiten von E. v. Meyer²⁾ ähnlich oxydierend wirkt wie die Jodsäure, und andererseits Chlorcyan von keinem Reduktionsmittel gespalten wird.

Mit der Einwirkung von Bromcyan auf wäßrige Lösungen von schwefeliger Säure, Jodwasserstoffsäure und Thio-sulfat haben sich kürzlich A. Kurtenacker³⁾, ferner E. Schulek⁴⁾ und R. Lang⁵⁾ beschäftigt. Diese Forscher fanden, daß schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert wird, Jodwasserstoffsäure zu Jod und, was auffälliger, Thio-sulfat zu Tetrathionat. Bei der letztgenannten Reaktion würde also Bromcyan in seiner Wirkung dem Jod gleichkommen und seine Oxydationskraft im Vergleich zu der des Broms wesentlich abgeschwächt erscheinen, denn Thio-sulfat wird, wie M. Manhot und F. Oberhauser⁶⁾ gezeigt haben, durch Brom quantitativ zu Sulfat oxydiert. In Anbetracht der Analogie des Cyan-Ions mit dem Halogen-Ion kann man das Bromcyan sozusagen als ein gemischtes Halogen-Molekül auffassen, und zwar würde es nach dem Vorstehenden als ein abgeschwächtes Brom-Molekül, in seiner Oxydationskraft dem Jod-Molekül nahestehend, anzusehen sein.

Unter diesen Umständen erschien es mir von Interesse, auf das Verhalten des Bromcyans etwas näher einzugehen. Hierbei kam es jedoch darauf an, mich nicht auf die Feststellung etwaiger oxydierender Wirkungen auf wäßrige Lösungen anorganischer Stoffe zu beschränken, sondern vor allen Dingen die direkte Einwirkung des Bromcyans auf anorganische Moleküle bei Ausschluß von Wasser zu untersuchen, zumal die ersten Tastversuche nach dieser Richtung ergaben, daß das Bromcyan mit vielen anorganischen Metallhalogeniden Additionsverbindungen bildet.

Zu diesem Zwecke benutzte ich das nach der Versuchs-Anordnung von W. Steinkopf und W. Ohse⁷⁾ dargestellte Bromcyan. Die besten, fast quantitativen Ausbeuten

1) Ztschr. anorgan. Chem. **144**, 258 [1925].

2) Journ. prakt. Chem. [2] **36**, 292 [1887].

3) Ztschr. anorgan. Chem. **116**, 243 [1921].

4) Ztschr. analyt. Chem. **62**, 337 [1923].

5) Ztschr. analyt. Chem. **67**, 1 [1926].

6) Ztschr. anorgan. Chem. **139**, 49 [1924].

7) Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 347 [1925].

wurden dabei erhalten, wenn mit der Kaliumcyanid-Lösung tropfenweise unter kräftigem Rühren und guter Eiskühlung so lange titriert wurde, bis gerade eine merkliche Dunkel-färbung des hellgelben Reaktionsproduktes eintrat.

Die Intensität, mit welcher die einzelnen Halogenide mit Bromcyan reagieren, ist recht ungleich und machte verschiedene Darstellungsmethoden erforderlich. Entweder wurde Bromcyan-Dampf über die auf eine bestimmte Temperatur erhitzte Substanz geleitet, oder es wurden Bromcyan und die betreffende Verbindung in einem organischen Lösungsmittel gelöst und dann weiter behandelt, oder es wurde unter Druck durch Erhitzen der beiden Komponenten im geschlossenen Rohr gearbeitet.

Beschreibung der Versuche.

Antimon-, Arsen-, Zinnhalogenide und Bromcyan.

Das nach den bekannten Methoden erhaltene feste Antimontribromid wurde in Petroläther, absol. Alkohol oder Äther gelöst und darauf am Rückflußkühler allmählich mit der äquivalenten Menge reinen Bromcyans versetzt und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Es war auch bei längerem Erhitzen keinerlei Einwirkung der beiden Komponenten aufeinander zu erkennen; wurden sie aber im geschlossenen Rohr langsam auf 180° erhitzt, so setzten sich aus der dunkelbraunen Lösung einige Krystalle ab.

Am zweckmäßigsten verfährt man bei der Darstellung dieses Produktes folgendermaßen: In ein Einschmelzrohr gibt man unter Ausschluß von Feuchtigkeit ca. 12 g aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiertes Antimontribromid und das Dreifache der äquivalenten Menge festes reines Bromcyan, d. i. ungefähr 10 g. Unter großer Wärme-Entwicklung lösen sie sich teilweise schon in der Kälte zu einer gelblichen Flüssigkeit auf. Man erhitzt nun langsam im Bombenofen auf 180°, läßt dann auf 120° abkühlen und behält etwa 1 Stde. diese Temperatur bei. Dann hat sich eine rotbraune Flüssigkeit gebildet, die eine Menge gelber, glänzender Krystalle abgeschieden hat. Nach dem Erkalten ist der ganze Inhalt krystallisiert; man extrahiert sofort nach dem Öffnen der Röhre den Niederschlag öfters mit Petroläther oder besser mit Schwefelkohlenstoff evtl. unter Erwärmen. Das organische Lösungsmittel entfernt das nicht umgesetzte Antimontribromid und das überschüssige Bromcyan. Das Produkt wird auf einem Tonteller und dann im Exsiccator über Phosphorpentoxyd im Vakuum sorgfältig getrocknet.

Die prächtigen, hellgelben Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als schön ausgeprägte Tafeln des hexagonalen Systems. Sie sind vollkommen geruchlos und im Gegensatz zu Antimontribromid verhältnismäßig sehr beständig. Haftet aber etwas unverbrauchtes Antimontribromid an, das aus der Luft leicht Wasser anzieht, dann zerfallen sie ziemlich rasch zu einem amorphen weißen Pulver. Mit Wasser tritt sofort unter Abscheidung von antimoniger Säure der stechende Geruch des Bromcyans auf. Mit Säuren löst sich die Verbindung unter Entwicklung von Bromcyan, das Jodkalium-Stärke-Papier blau färbt. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich. Sie scheint sich überhaupt nur in einer Mischung von Antimontribromid mit Bromcyan ohne Zersetzung zu lösen, aus der sie aber nicht mehr auskrystallisiert, sondern als amorphes, hellgelbes Pulver erhalten werden kann. Bei längerem oder höherem Erhitzen unterliegt dieser Körper bei der Darstellung zum größten Teil unter Braunschwarz-Färbung einer Verharzung mit einigen eingelagerten Krystallen, die aber aus dem Reaktionsprodukt

nicht mehr isoliert werden können. Wurde nicht lange oder nicht hoch genug erhitzt, dann resultiert oft eine gelbbraune Lösung, welche die Verbindung gelöst enthält. Auf Zusatz von genügend Schwefelkohlenstoff fällt sie sofort als amorphes, kanariengelbes Pulver aus, das gereinigt dieselbe Zusammensetzung hat wie die Krystalle. Auf 190° erhitzt, zersetzt sich der Körper allmählich unter Bromcyan-Abspaltung, wobei ein feines, weißes Sublimat auftritt; erst bei 230° ist der Rückstand vollkommen weiß geworden. Gasförmiges Ammoniak wird beim Überleiten über die Substanz allmählich absorbiert, wobei sich ein orangefarbenes Produkt bildet.

Zur Ausführung der Analyse wurde die Substanz in heißer verd. Salzsäure gelöst und zur Ermittlung des Antimon-Gehaltes mit 0.1-n. Brom in KBr-Lösung titriert. In der titrierten Lösung wurde zur Kontrolle das Antimon durch Schwefelwasserstoff gravimetrisch bestimmt. Die gleich ausfallenden Resultate zeigten, daß Antimon in der Verbindung in dreiwertigem Zustande vorlag. — Die bei der Hydrolyse entstehende Bromwasserstoffsäure wurde in salpetersaurer Lösung mit 0.1-n. Silbernitrat-Lösung bestimmt. — Der Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalt wurde durch Verbrennen der Substanz ermittelt. Bei einer Einwage von 0.5496 g Substanz wurden gefunden:

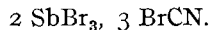
0.1321 g Sb, 0.6002 g AgBr, 0.0701 g CO_2 , 16.79 ccm N;

bei einer Einwage von 0.3664 g Substanz:

0.0879 g Sb, 0.3999 g AgBr, 0.0470 g CO_2 , 11.2 ccm N.

Andere Analysen zeigten ähnliche Resultate.

Es liegt also nach diesem Befund folgende Verbindung vor:



Atomverhältnis Sb : Br : C : N ber. 2 : 6 : 3 : 3, gef. 2 : 5.9 : 2.95 : 2.96 bzw. 2 : 5.92 : 2.93 : 2.95.

Die Ausbeute betrug etwa 60% der Theorie.

In ganz analoger Weise wurde das Bromcyan-Anlagerungsprodukt des Antimontrichlorids dargestellt. Nur ist es hier vorteilhaft, mindestens 3 Stdn. auf 120 – 130° zu erhitzen. In den Eigenschaften entspricht diese Verbindung der vorigen. Die Krystalle sind weniger gut ausgeprägt, und die Farbe ist bedeutend heller als beim entsprechenden Bromid, eine Beobachtung, die übrigens bei allen Metallchloriden gemacht wurde.

Die Analyse, wie oben beschrieben ausgeführt, ergab bei einer Einwage von 0.4218 g Substanz: 0.1152 g Sb, 0.4160 g AgCl, 0.0850 g CO_2 , 21.6 ccm N. — Bei 0.6327 g wurde gefunden: 0.1726 g Sb, 0.6245 g AgCl, 0.1275 g CO_2 , 32.4 ccm N.

Es liegt demnach die Verbindung $\text{SbCl}_3, 2 \text{BrCN}$ vor.

Sb : Cl : C : N ber. 1 : 3 : 2 : 2, gef. 1 : 3.06 : 2.04 : 2.03 bzw. 1 : 3.07 : 2.04 : 2.05.

Werden Antimonpentachlorid und überschüssiges Bromcyan in Schwefelkohlenstoff gelöst und am Rückflußkühler ca. 6 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, so bildet sich ein gelbbraunes Öl. Mehrmals fraktioniert und rektifiziert, zeigte es den Sdp. 138° und zersetzte sich mit Wasser unter Auftreten von Salzsäure, Schwefel und schwefliger Säure. Es war also in der Hauptsache Schwefelmonochlorür entstanden.

Bei 3-stdg. Erhitzen im Einschlußrohr auf 120° bildet sich eine sirupöse und teilweise feste Masse, die sich aber sofort, wenn sie auf dem Tonteller abgepreßt oder über Phosphorperoxyd getrocknet wird, unter Antimonpentachlorid- und Bromcyan-Entwicklung zersetzt. Die Analyse dieses Körpers ist mir bis jetzt noch nicht gelungen.

Zur Darstellung der Bromcyan-Verbindungen der Arsenhalogenide verwandte ich reines Arsentribromid und -trichlorid. Das Verfahren war dasselbe wie oben beim Antimontrichlorid angegeben. Es bilden sich säulenförmige Krystalle, auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu der hellgelben Flüssigkeit ein ganz hellgelbes Pulver, beide Körper von der gleichen Zusammensetzung. Die Krystalle zersetzen sich bei über 200° unter Bromcyan-Abgabe. Sie sind an der feuchten Luft bedeutend unbeständiger als die analogen Antimonverbindungen.

Die Analysen, die genau so ausgeführt wurden wie bei der Antimonverbindung, ergaben folgende Werte:

0.4674 g Sbst.: 0.0671 g As, 0.5009 g AgBr, 0.0770 g CO_2 , 19.5 ccm N. Es liegt also die Verbindung vor: AsBr_3 , 2 BrCN .

As : Br : C : N gef. 1 : 3.03 : 1.96 : 1.97.

In ganz gleicher Weise bildet Arsenrichlorid mit Bromcyan die Verbindung: AsCl_3 , 2 BrCN .

In entsprechender Weise wurde die Darstellung der Zinnverbindung ausgeführt. 15 g festes SnBr_4 und 10 g festes Bromcyan vereinigen sich allmählich unter lebhafter Wärme-Entwicklung zu einer milchig-trüben Flüssigkeit, die sich nach und nach gelblich färbt. Wird das System im zugeschmolzenen Rohr 1 Stde. auf $120-130^{\circ}$ erhitzt, so bilden sich ganz feine, hellgelbe Krystalle von prismatischer Form, die an der Luft ebenfalls einige Zeit beständig sind. Sie zeigen sonst dieselben Eigenschaften wie die bereits beschriebenen Antimon- und Arsenverbindungen. Mit wenig Wasser lösen sie sich unter Bromcyan-Entwicklung zu einer klaren Flüssigkeit, mit viel oder heißem Wasser fällt $\text{Sn}(\text{OH})_4$ aus. Beim Erhitzen sublimiert die Verbindung unter teilweiser Zersetzung.

0.3979 g Sbst. (mit Schwefelkohlenstoff gereinigt): 0.0925 g SnO_2 , 0.4580 g AgBr, 0.0530 g CO_2 , 13.8 ccm N.

Ber. Sn 0.0725, Br 0.1955, C 0.0147, N 0.0171.

Gef. „ 0.0728, „ 0.1966, „ 0.0143, „ 0.0178.

Sn : Br : C : N gef. 1 : 4.01 : 1.94 : 2.07.

Danach liegt die Verbindung vor: SnBr_4 , 2 BrCN .

War bei der Darstellung dieses Körpers das verwendete Bromcyan etwas feucht, so entstand in der Hauptsache $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$.

Aluminiumbromid und Bromcyan.

Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, eine Verbindung von Aluminiumhalogenid mit Bromcyan zu isolieren. Durch mehrstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen frisch sublimierten Aluminiumbromids und Bromcyans im Einschmelzrohr auf 200° oder durch allmähliches Zufügen von AlBr_3 zu einer Lösung von Bromcyan in Schwefelkohlenstoff an Rückflußkühler entstand nach dem Erkalten ein weißes, im Schwefelkohlenstoff unlösliches Reaktionsprodukt, das aber kein Aluminium enthielt. Es schmolz bei 300° und war in keinem der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel löslich. Besonders große Ausbeute an diesem Körper, etwa 30% des angewandten Bromcyans, wurde erhalten, wenn die reagierenden Stoffe etwas feucht waren, also im Reaktionsgemisch Salzsäure vorhanden war. Im Einschmelzrohr entstanden oft weiße Prismen, die an der Luft verwitterten.

Es hatte sich offenbar das Polymerisationsprodukt des Bromcyans, das Cyanur-bromid, $[\text{CNBr}]_3$, gebildet. Dafür sprechen auch die weiteren Eigenschaften: Bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser bildete sich Cyanursäure, die durch das charakteristische, amethyst-farbene Kupfer-Ammonium-Salz nachgewiesen wurde.

Wurden größere Bromcyan-Mengen verwendet, oder wurde längere Zeit auf 250° erhitzt, dann entstand eine harzige, rotbraune Reaktionsmasse, die sowohl von organischen Lösungsmitteln wie von Wasser nicht angegriffen wurde.

Die Beobachtung der Bildung von Tribromcyan als Nebenprodukt in geringer Menge wurde übrigens auch bei der Darstellung der anderen Bromcyan-Körper gemacht.

Titantetrachlorid und Bromcyan.

Besonders ausgeprägt ist die Fähigkeit des Titantetrachlorids, sich mit Bromcyan zu verbinden. Am günstigsten erwies sich zur Darstellung dieser Verbindung folgende Arbeitsweise: Beim Überleiten von Titantetrachlorid über festes Bromcyan oder beim Zugeben von Bromcyan zu Titantetrachlorid erstarrt sofort die ganze Masse unter starker positiver Wärmetönung zu einem bernsteingelben, voluminösen Reaktionsprodukt. Wird zur Sättigung des gesamten Titantetrachlorids mit Bromcyan kräftig geschüttelt oder etwas erhitzt oder auch das System sich selber längere Zeit überlassen, so bildet sich allmählich ein dunkelroter Körper. Beim vorsichtigen Erhitzen unter Luft-Abschluß oder im trocknen CO₂-Strom verflüchtigt er sich ohne Zersetzung bei 80–90° und kondensiert sich dabei in prachtvollen hexagonalen, langgestreckten Tafeln von der Farbe des Kaliumbichromats. In trockner Atmosphäre ist die Substanz ziemlich haltbar. In Titantetrachlorid löst sich die Verbindung und krystallisiert beim Abkühlen wieder aus. An der Luft zerfällt sie sofort unter großer Nebel-Entwicklung und Bromcyan-Abgabe, wird weiß und zerfließt bald. Durch Wasser wird sie heftig zersetzt. Leitet man über die Substanz vollkommen trocknes Ammoniakgas, so wird dies unter intensiver Wärme-Tönung begierig absorbiert. Es bildet sich dabei ein anfangs gelbes, dann wieder dunkelrot werdendes Pulver, das an der Luft nicht mehr raucht. Die Untersuchung dieses Körpers ist noch im Gange. Beim Erhitzen gibt er Ammoniak ab, bei Rotglut tritt Titanstickstoff auf als eine goldfarbene, metallglänzende Masse, die sich sogar auf Glas als Spiegel ablagert; mit Kalilauge entwickelt sie reichlich Ammoniak.

Zur Analyse wurde der Titanchlorid-Bromcyan-Körper im trocknen Stickstoff-Strom von etwa beigemengtem Bromcyan und Titansäure durch Sublimation befreit, in einem verschlossenen Röhrchen abgewogen und in einem ebenfalls verschlossenen Gefäß mit Ammoniak zersetzt. Nach Absorption der entbundenen Gase wurde das Titanhydroxyd quantitativ ausgefällt und als TiO₂ gewogen; in der Lösung wurde die gebildete Salzsäure argentometrisch gemessen.

0.4648 g Sbst.: 0.1425 g TiO₂, 0.2510 g Cl, 0.0535 g CO₂, 0.0172 g N.

Ber. Ti 0.0858, Cl 0.2530, C 0.0143, N 0.0166.

Gef. „ 0.0855, „ 0.2510, „ 0.0146, „ 0.0172.

Nach diesem Befund liegt folgende Verbindung vor: 3 TiCl₄, 2 BrCN.

Atomverhältnis Ti : Cl : C : N berechnet 3 : 12 : 2 : 2,

gef. 3 : 12.2 : 1.95 : 1.97.

Die gelben Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung, die Verbindung besteht also aus 3 Äqu. Titanchlorid und 2 Äqu. Bromcyan.

Kupferbromür und Bromcyan.

Die Darstellung wurde analog der des Antimonkörpers versucht. Es wurden ca. 10 g Cuprobromid und ca. 5 g Bromcyan in einer geschlossenen Röhre zusammengegeben und erhitzt. Schon bei ungefähr 50° löst sich Cuprobromid in Bromcyan glatt auf zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die etwa 2 Stdn. auf 120–130° erhitzt wurde. Nach dem Erkalten hatten sich violett-

schwarze, säulenförmige Krystalle gebildet. Nach öfterem Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff wurde der Körper, der einige Zeit luftbeständig ist, analysiert. Die gefundenen Werte zeigten, daß sich reines Cupribromid gebildet hatte. Die Ausbeute betrug etwa 9 g; es hatte sich also das gesamte Cuprobromid umgesetzt. Die analog den anderen Metallsalzen zu erwartende Zwischenphase der Anlagerung von Bromcyan an Cuprobromid konnte trotz mehrfacher Versuche nicht isoliert werden. Das Verhalten des einwertigen Kupfers weicht also von dem der vorher beschriebenen Fälle bedeutend ab, da es Bromcyan in seine Bestandteile zerlegt.

Ähnlich verhält sich Eisenbromür, das bei höherer Temperatur unter stürmischem Aufschäumen Bromcyan aufnimmt und dann in Ferrisalz übergeht. Diese Reaktion ist, wie eine folgende Mitteilung zeigen soll, von besonderem Interesse, da beide Phasen nebeneinander festgestellt werden konnten.

Weitere Versuche mit Mangan-, Wolfram-, Molybdän- und Quecksilberhalogeniden sind im Gange. Es konnten ferner verschiedene Chlorcyan-Verbindungen mit den genannten Metallhalogeniden hergestellt werden. Blausäure lagert sich in ähnlicher Weise an.

**258. Rudolf Pummerer und Herta Fiedler:
Über gelbe und rote Formen bei Diaryl-chinonen.
(2. Mitteilung über Diaryl-chinone.)¹⁾**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 26. April 1927.)

Theoretischer Teil.

Pummerer und Prell hatten beobachtet, daß das 2.5-Di-*p*-tolyl-1.4-benzochinon in einer gelben und roten Form auftritt, die beide leicht ineinander umzuwandeln sind²⁾. Licht verwandelte die rote Form in die gelbe, die auch beim raschen Auskrystallisieren oder Fällen der Substanz, ebenso beim Ausblasen der Küpe mit Luft entsteht. Bei *p*-Chinonen sind sonst nirgends zwei verschiedene Formen aufgetreten, während das *o*-Benzochinon bekanntlich in einer roten und in einer farblosen Form von Willstätter und seinen Mitarbeitern erhalten worden ist. Die Verhältnisse beim Ditolyl-chinon waren für die Untersuchung nicht sehr günstig, deshalb wurde eine ganze Anzahl anderer Diaryl-chinone hergestellt, um womöglich schärfer ausgeprägte Unterschiede zwischen den beiden Formen zu finden. Auch wenn es sich in diesem Falle nicht um Peroxyd-Diketon-Desmotropie handelt, wofür wenig Wahrscheinlichkeit besteht, so ist die Erscheinung doch interessant und verdient wie alle feineren Isomerien, bei denen unsere Strukturformeln versagen, genaue Untersuchung.

Es hat sich herausgestellt, daß der Gelb-Rot-Dimorphismus — wir wollen die Erscheinung zunächst so bezeichnen — in der Reihe der Diaryl-

¹⁾ I. Mitteilung: „Über die Anlagerung von Benzol an Chinon“, Pummerer und Prell, B. **55**, 3105 [1922].

²⁾ Dieselben B. **55**, 3111 [1922]; vergl. auch R. Scholl, B. **57**, 80 [1924], der beim orangegelben 2.5-Dioxy-1.4-chinon eine nur in Gegenwart von Eisessig beständige, metastabile, hellgelbe Form beobachtet hat.