

**365. Lothar Birckenbach und Martin Linhard:  
Über Pseudohalogene, V.: Über das Mischhalogen Brom-oxycyan.**

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 5. August 1929.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde eine gesonderte Untersuchung über die Umsetzungsreaktionen des Silbercyanats mit Halogenen in Aussicht gestellt, aus der die Entscheidung hervorgehen sollte, ob auf diesem Wege das Pseudohalogen Oxycyan  $(OCN)_2$ <sup>2)</sup> entsteht. Wir suchten die Frage zu lösen, indem wir Brom, später Jod und Chlor, gelöst in indifferenten organischen Flüssigkeiten, bei tiefer Temperatur und unter peinlicher Fernhaltung von Feuchtigkeit mit Silbercyanat zur Umsetzung gelangen ließen. Für Brom und Jod ist die Frage zu verneinen, für Chlor noch unentschieden. Wir entdeckten aber im Gange dieser Untersuchung die Mischhalogene Brom-oxycyan, Jod-oxycyan und Chlor-oxycyan, die gemäß der Gleichung entstehen:



Die Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes ist unterschiedlich und auch von der Art der verwendeten organischen Flüssigkeiten abhängig; sie ist z. B. groß bei Äther, Äthylchlorid, Schwefelkohlenstoff, langsamer bei Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform. Der Umsatz findet auch statt, wenn z. B. Brom-Dampf unmittelbar auf das Silbercyanat einwirkt<sup>3)</sup>. Allgemein kann auch ausgesprochen werden, daß sich aus diesen Halogen-oxycyanen bei höherer Temperatur die entsprechenden Polymeren, die Trihalogen-cyanursäuren, gewinnen lassen. Wir beschreiben im nachstehenden Herstellung und Eigenschaften des Brom-oxycyans; über jene des nach gleicher Weise isolierten Jod- und Chlor-oxycyans, die in manchem ein verändertes Bild bieten, werden wir demnächst berichten.

Gibt man Silbercyanat zu einer Lösung von Brom in Äthylchlorid von  $-20^0$  und bekannter Konzentration, so ändert sich der Oxydationswert dieser Lösung nicht, sofern Feuchtigkeit sorgsamst ferngehalten wird. Hellerwerden der Lösung und gleichzeitig zunehmende Gelbfärbung des Silbersalzes lassen aber erkennen, daß trotzdem Brom aus der Lösung verschwindet und Silberbromid gebildet wird. Bestimmt man nach einiger Zeit den Brom-Gehalt der Lösung, so zeigt sich, vorausgesetzt, daß genügend Silbercyanat vorhanden war, daß er auf die Hälfte gesunken ist. Der sich abspielende Vorgang wird wiedergegeben durch die Gleichung:

<sup>1)</sup> Birckenbach und Kellermann, B. **58**, 788, 2377 [1925]. — Vergl. a. Mitteil. IV, S. 2065 ff. dieses Heftes.

<sup>2)</sup> A. P. Lidow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 527 [1912]; Chem. Abstracts **6**, 2368, 3093 [1912]; Orig. Com. 8. Intern. Congress Appl. Chem. **6**, 191, 194 [1912], glaubt auf ganz anderem Wege zu „Oxanen“-OCN und  $(OCN)_2$  gekommen zu sein; in dieser Untersuchung ergeben sich für deren Auftreten keine Anhaltspunkte.

<sup>3)</sup> Dean, Journ. chem. Soc. London **85**, 1370 [1904], hat Silbercyanat mit Brom behandelt. Die Reaktionsmasse enthielt aller Wahrscheinlichkeit nach Brom-oxycyan neben Tribrom-cyanursäure; aber die nachfolgende Behandlung mit Wasser, Alkohol usw. zerstörte diese Primärprodukte und führte nur zu den Zerfallsstücken des Brom-oxycyans. — Chattaway und Wadmore, Journ. chem. Soc. London **81**, 191 [1902], ließen Brom und Chlor auf wäßrige Kaliumcyanat-Lösung einwirken; auch bei solchem Verfahren konnten lediglich die Polymerisations- und Hydrolysen-Produkte der entsprechenden Halogen-oxycyane gefunden und betrachtet werden.

$\text{Ag} \cdot \text{OCN} + \text{Br}_2 = \text{AgBr} + \text{OCN} \cdot \text{Br}$  und verläuft praktisch rasch und vollständig von links nach rechts, denn umgekehrt macht Silberbromid aus einer Brom-oxycyan-Lösung kein Brom frei, wie durch Kontrolle des Bromwertes mit schwefliger Säure und Silbernitrat erwiesen wurde. Ebenso wenig reagiert eine Lösung von Brom-oxycyan in Äthylchlorid mit Silbercyanat, denn die Titerwerte ändern sich nicht.

Brom-oxycyan läßt sich aus seiner Lösung durch Abdestillieren des Äthylchlorids oder bei geeigneten Konzentrations-Verhältnissen durch weiteres Abkühlen zur Abscheidung bringen als fester, gelber, äußerst feuchtigkeitsempfindlicher Krystallkuchen. Durch Umkrystallisieren aus Äthylchlorid wird er gereinigt und ein 99.2–99.8-proz. Brom-oxycyan isoliert.

In bezug auf die Eigenschaften des Brom-oxycyans ist folgendes hervorzuheben: Langsam aus der Lösung oder dem Dampf krystallisiert, bildet es lange, prismatische, schwach gelbliche Nadeln von stechendem Geruch und ist vollkommen rein vielleicht farblos. Es schmilzt bei  $72^\circ$  zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Bei weiterer Temperatur-Steigerung tritt bei etwa  $80$ – $90^\circ$  plötzliche Polymerisation ein unter starker Wärme-Entbindung und teilweiser Zersetzung. Beim raschen Erhitzen mit der Flamme erfolgt im offenen Gefäß, wie auch im Vakuum, explosions-artige Zersetzung unter Flammen-Erscheinung. Die meisten organischen Lösungsmittel vermögen beträchtliche Mengen Brom-oxycyan aufzunehmen. Sehr groß ist die Löslichkeit in Aceton, Äther, Äthylenbromid, beträchtlich in Äthylchlorid, Schwefelkohlenstoff, Phosphoroxychlorid, Chloroform, Benzol, gering in Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin. Wegen der großen Reaktionsfähigkeit tritt mit den leichter angreifbaren Solvenzien Zersetzung ein. So reagiert Brom-oxycyan sofort mit Aceton; nach einigem Stehen, besonders am Licht, auch mit Äther. Sehr heftig ist die Zersetzung durch Wasser, Anilin, Alkohol, Methylalkohol, auf das Krystallpulver aufgetropft, wird bis zur Entflammung erhitzt.

Brom-oxycyan ist unter Licht- und Feuchtigkeits-Ausschluß haltbar. Die Polymerisation tritt im Dunkeln erst bei höherer Temperatur ein. Im Sonnenlicht geht sie jedoch schon innerhalb weniger Tage bei Zimmer-Temperatur vor sich. Unterhalb des Schmelzpunktes läßt sich Brom-oxycyan in einer getrockneten Stickstoff-Atmosphäre zum Teil sublimieren<sup>4)</sup>. Der weitaus größte Anteil geht jedoch durch hier schon langsam erfolgende Polymerisation verloren. Das entstehende Produkt wurde noch nicht in reinem Zustande erhalten. Doch zeigt sein chemisches Verhalten zur Genüge, daß es sich um das Brom-Analoge der von Chattaway und Wadmore<sup>3)</sup> dargestellten Trichlor-cyanursäure handelt. Es wird durch warmes Wasser in milder Reaktion hydrolysiert zu Cyanursäure, die bei Anwendung von wenig Wasser auskrystallisiert, und zu unterbromiger Säure, was daraus hervorgeht, daß bei der Hydrolyse mit Lauge nach dem Ansäuern wieder der gesamte Oxydationswert der ursprünglichen Verbindung erhalten wird, nämlich gleich 6 Äquiv. pro Mol. Die Tribrom-cyanursäure ist wohl auch schon von Chattaway und Wadmore<sup>3)</sup> aus Kaliumcyanurat und Brom erhalten worden, allerdings teilweise zersetzt, da sie in wäßrigem Medium arbeiteten und die Tribrom-cyanursäure wesentlich leichter hydrolysiert wird, als die entsprechende Chlorverbindung. Es sei hier erwähnt,

<sup>4)</sup> Bezüglich des Apparates vergl. Birckenbach und Huttner, B. **62**, 153 [1929].

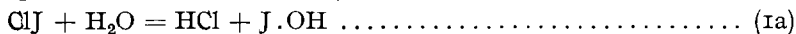
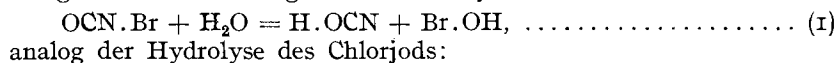
daß diese Empfindlichkeit gegen Wasser eine weitere Steigerung erfährt beim Übergang zur Trijod-cyanursäure, die sehr leicht durch Polymerisation des Jod-oxycyans entsteht, wie wir demnächst zeigen.

Brom-oxycyan reagiert mit wäßriger Kaliumjodid-Lösung nach der Gleichung:  $\text{OCN.Br} + 2\text{KJ} = \text{J}_2 + \text{K.OCN} + \text{KBr}$ . Es besitzt also den Oxydationswert eines Moleküls Halogen. Die Jodausscheidung ist quantitativ und war die Grundlage für eine der Bestimmungsmethoden des Brom-oxycyans. Da sich, wie später ausgeführt wird, zeigte, daß das Brom-oxycyan in organischen Lösungsmitteln mindestens zum Teil dimer ist, kommt dem Nachweis des Kaliumcyanats besondere Bedeutung zu. Es läßt sich aus der Reaktions-Lösung nach der Entfernung des Jods und Kaliumbromids ein Silbersalz fällen, das nach seinem qualitativen Verhalten und dem Prozentgehalt an Silber als Silbercyanat identifiziert wurde. Zwar konnte nicht die theoretische Gesamtmenge des Cyanats, sondern nur etwa  $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$  davon gefaßt werden. Der Grund dafür ist, daß bei der Zersetzung des Brom-oxycyans mit wäßrigem Kaliumjodid unvermeidlich Hydrolyse des Brom-oxycyans stattfindet, wenn nicht sogar die gesamte Reaktion über die Zwischenstufe der Hydrolyse verläuft, die zu freier Cyansäure und unterbromiger Säure führt. Das intermediäre Auftreten dieser Substanzen erklärt sowohl, daß ein Teil des Cyanat-Ions durch Zersetzung verloren geht, als auch die Tatsache, daß die Reaktions-Lösung etwas Jodat enthält.

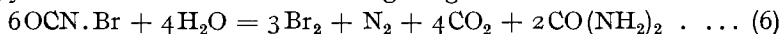
Durch wäßrige schweflige Säure wird Brom-oxycyan nach vorausgehender Hydrolyse zu Cyansäure und Bromwasserstoff reduziert. Da auch diese Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur momentan und quantitativ verläuft, fand sie Verwendung zur Bestimmung des Brom-Gehaltes.

Wasser wirkt auf Brom-oxycyan sehr lebhaft ein. Das gelbe Pulver färbt sich schon an der feuchten Luft rotbraun durch hydrolytisch ausgeschiedenes Brom; infolge der hierbei auftretenden Reaktionswärme schmilzt es teilweise zu rotbraunen Kugeln; die Temperatur kleiner Häufchen steigt schließlich derart, daß plötzliche Verpuffung unter Ausstoßung einer Bromdampf-Wolke eintritt. Diese Reaktionsfolge läuft je nach der Korngröße des Brom-oxycyans augenblicklich oder nach wenigen Sekunden ab. Der helle Rückstand besteht zum größten Teil aus Cyansäure, dem Hydrolysenprodukt der Tribrom-cyanursäure. Auch beim Versetzen des Brom-oxycyans mit tropfbarem Wasser erfolgt noch stürmische Reaktion.

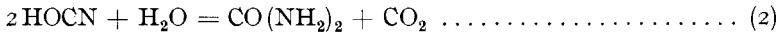
Das Studium eines wohldefinierten Hydrolysen-Verlaufs setzt voraus, daß die Zugabe des Wassers unter milden Bedingungen vorgenommen wird. Dies wurde erreicht durch Zersetzen einer gekühlten Lösung oder Suspension von Brom-oxycyan in indifferenten organischen Lösungsmitteln durch Eiswasser. Als primärer Vorgang der Hydrolyse ist die Aufspaltung des Mischhalogens in unterbromige Säure und Cyansäure anzunehmen:



Diese erste Reaktion wird verschleiert durch Folgereaktionen: Unterbromige Säure oxydiert die Zerfallsprodukte der in wäßriger Lösung unbeständigen Cyansäure unter Gas-Entwicklung. Die Gesamtreaktion wird gemäß dem Analysen-Befund durch die Gleichung dargestellt:



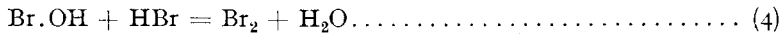
Sie läßt sich wie folgt aus der Primärgleichung (1) entwickeln: Nach Normand und Cumming<sup>5)</sup> führt die Hauptreaktion beim Zerfall der Cyansäure in wäßriger Lösung bei Abwesenheit von Mineralsäure zu Harnstoff und Kohlendioxyd:



Harnstoff wird nun durch unterbromige Säure zerstört:



und der hierbei gebildete Bromwasserstoff wirkt sofort auf neue unterbromige Säure:



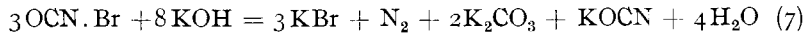
unter Bildung von Brom, das Harnstoff nicht merklich angreift. Da diese Reaktion (4) momentan verläuft, Bromwasserstoff also immer sofort verbraucht wird, bleibt die Lösung dauernd neutral, so daß die zweite Zerfallsreaktion der Cyansäure:



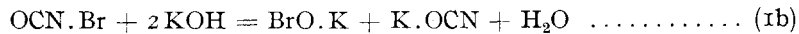
die nach Cumming und Masson<sup>6)</sup> allein bei Gegenwart von Mineralsäure auftritt, nicht stattfinden kann.

Die gesamte Reaktion (6) verläuft nicht plötzlich, sie ist unter den obwaltenden Versuchs-Bedingungen nach einigen Tagen beendet. Durch Wärme wird der Umsatz beschleunigt. Als zeitbestimmend ist die Reaktion (2) oder (3) anzusehen.

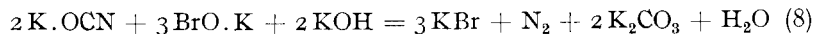
Wesentlich anders gestaltet sich das Endbild der hydrolytischen Aufspaltung des Brom-oxycyans in alkalischer Lösung, nach analytischem Befund:



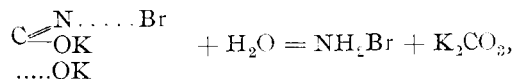
Das gesamte Brom erscheint als Brom-Ion, und statt  $\frac{1}{3}$  des Gesamtstickstoffs, wie in Wasser, wird die doppelte Menge in Freiheit gesetzt. Kaliumcyanat wird in alkalischer Lösung nicht weiter verändert. Als Primärreaktion ist auch hier anzunehmen:



Das Hypobromit oxydiert  $\frac{2}{3}$  des Kaliumcyanats zu Carbonat und Stickstoff:



In der alkalischen Lösung unterbleibt die Rückwirkung des Brom-Ions auf Hypobromit wie bei (4), und die Reaktion (8) verläuft so lange, bis alles Hypobromit zu Bromwasserstoff reduziert ist. Die Einwirkung des Hypobromits auf K.OCN, die, wie man sich leicht überzeugen kann, auch noch in stark alkalischer Lösung stattfindet, kann durch Annahme einer intermediären Anlagerungsverbindung erklärt werden nach Art:



<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London **101**, 1852 (1912).

<sup>6)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. **1903**, 26, 56.

die dann weiter hydrolysiert wird zu Kaliumcarbonat und Monobromamin<sup>7)</sup>, dessen Reaktion mit unterbromiger Säure zu Stickstoff und Bromwasserstoff führt.

Alkohol reagiert, ähnlich wie Wasser, äußerst heftig mit Bromoxycyan unter starker Erhitzung und Verzischen eines Teiles der Reaktionsmasse. Die Erzielung einheitlicher Produkte erfordert wie dort Kühlung und Verdünnung durch Lösungsmittel. In Äthylchlorid tritt noch bei  $-80^{\circ}$  Reaktion ein. Aus der Lösung krystallisiert im Verlauf der langsamen Einwirkung des Alkohols ein schwerer, weißer, feinkrystalliner Körper vom Schmp.  $117^{\circ}$ , dessen Verbrennungswerte die Formel  $C_4H_7O_3N_2Br$  ergeben. Nach der Entstehungsweise läßt sich vermuten, daß es sich um *N*-Bromalophansäure-äthylester handelt. Bestätigt wird diese Vermutung durch das Verhalten der Substanz. Schon beim bloßen Umkrystallisieren aus heißem Wasser liefert sie unter hydrolytischer Abspaltung von unterbromiger Säure reinen Alophansäure-äthylester vom Schmp.  $193^{\circ}$ . Beim Übergießen mit verd. schwefliger Säure wird das enthaltene Brom quantitativ in Bromwasserstoff übergeführt, und aus saurer Kaliumjodid-Lösung macht 1 Mol. 2 Atome Jod frei<sup>8)</sup>. Die Leichtigkeit, mit der demnach das Halogen als unterhalogenige Säure abgespalten wird, beweist, daß es nicht in der Äthylgruppe enthalten, sondern an Stickstoff gebunden ist.

Der *N*-Bromalophansäure-äthylester entsteht aus Bromoxycyan und Alkohol nach:  $2OCN.Br + 2C_2H_5.OH = C_4H_7O_3N_2Br + BrOC_2H_5$ . In Parallele mit der Hydrolyse des Bromoxycyans, die primär unterbromige Säure bzw. Hypobromit liefert, führt die Alkohololyse zu Alkylhypobromit. Da Bromalophansäure-äthylester sich ausscheidet, ist vorauszusehen, daß während der Reaktion der Brom- und Oxydations-Titer der Lösung auf die Hälfte sinkt. Der Versuch zeigt, daß zwar Brom- und Oxydations-Wert mit konstant bleibendem, gegenseitigem Verhältnis 1:2 abnehmen, daß aber die Hälfte auch nach sehr langem Stehen nicht ganz erreicht wird. Verantwortlich für diesen Fehlbetrag ist, wenigstens teilweise, eine noch bei  $-80^{\circ}$  vorhandene Löslichkeit des Bromalophansäure-äthylesters in Äthylchlorid, das zudem noch etwas überschüssigen Alkohol enthält. Eine weitere Ursache dafür ist aber wahrscheinlich das Vorhandensein einer geringen Menge einer leichter löslichen, bei der Hydrolyse ebenfalls Hypobromit abspaltenden Substanz. Zu diesem Schluß berechtigt das eigenartige Verhalten des aus der Lösung nach mehrmaligem Auswaschen mit Äthylchlorid bei  $-40^{\circ}$  isolierten Bromalophansäure-äthylesters. Das rein weiße Krystall-

<sup>7)</sup> Dem von W. Moldenhauer, B. 62, 1615 [1929], in Lösung erhaltenen Monobromamin — einem Mischhalogen in unserem Sinne — begebenen wir, als wir mit dem Ziele der Klärung der Reaktion:  $OCN.Br + NH_3$  bei tiefer Temperatur zu einer Bromoxycyan-Lösung in Äthylchlorid trocknes Ammoniak zutreten ließen. Wir erweitern die Beobachtung, wenn wir auf die Entstehung eines dunkelrot-violetten Körpers bei dieser Reaktion, wie auch in einer Bromlösung mit Ammoniak allein, bei Temperaturen nicht über  $-70^{\circ}$ , hinweisen. Wir vermuten nach unseren jetzigen Beobachtungen, daß es sich um festes Monobromamin, Bromstickstoff (vergl. Millon, Ann. Chim. Phys. 69, 75 [1838]), oder um ein (vergl. A. Bouzat, Compt. rend. Acad. Sciences 176, 253 [1923]) Ammoniakat dieser Körper handelt.

<sup>8)</sup> Auf Grund dieses Verhaltens läßt sich Bromalophansäure-äthylester in derselben Weise wie das Bromoxycyan durch Titration mit Silbernitrat und Natriumthio-sulfat quantitativ bestimmen.

pulver färbt sich an der Luft rasch bromfarbig und nimmt einen außerordentlich stechenden Geruch an, während der reine Körper, wie er durch Umkrystallisation aus Toluol erhalten wird, an der Luft vollkommen beständig und geruchlos ist. Die stark feuchtigkeits-empfindliche Verunreinigung ist vermutlich *N*-Brom-urethan. Wegen der dem Brom-allophansäure-äthylester offenbar sehr ähnlichen Löslichkeits-Verhältnisse und der geringen Menge konnte es bis jetzt nicht isoliert werden.

Versucht man, Einblick in den Reaktions-Mechanismus bei der Entstehung des *N*-Brom-allophansäure-äthylesters aus monomerem Brom-oxycyan zu gewinnen, so kommt als erster Vorgang nur in Frage die Alkoholyse unter Hypobromit-Bildung. Für die Wirkungsweise des zweiten Moleküls Alkohol sind drei Möglichkeiten denkbar:

Cyansäure + Alkohol  $\rightarrow$  Urethan.

Urethan + Brom-oxycyan  $\rightarrow$  Brom-allophansäure-äthylester (1)

Brom-oxycyan + Alkohol  $\rightarrow$  Brom-urethan.

Brom-urethan + Cyansäure  $\rightarrow$  Brom-allophansäure-äthylester (2)

Cyansäure + Brom-oxycyan  $\rightarrow$   $O_2C_2N_2HBr$ .

$O_2C_2N_2HBr$  + Alkohol  $\rightarrow$  Brom-allophansäure-äthylester (3)

(1) scheidet durch einen Versuch aus, der zeigte, daß Urethan aus einer Lösung von Brom-oxycyan in Äthylchlorid mit unverändertem Schmp. von 50° umkrystallisierbar ist. Damit ist auch der (1) sehr ähnliche Fall (2), der mit der Forderung gleichzeitiger Alkohol-Anlagerung und Alkoholyse (die die freie Cyansäure liefert) kaum in Frage kam, weiterhin sehr unwahrscheinlich. Es bleibt also nur (3), wonach sich Alkohol an das Additions-Produkt von Cyansäure und Brom-oxycyan anlagert. Damit erhebt sich aber die neue Frage: entsteht diese halb-bromierte dimere Cyansäure wirklich durch Zusammenlagerung von Cyansäure und Brom-oxycyan oder ist sie in bereits dimolekularem Brom-oxycyan vorgebildet? Dies führt zu der weiteren Frage nach dem Molekularzustand der freien Cyansäure selbst. Diese ist Gegenstand einer vor kurzem erschienenen Arbeit von Davis und Blanchard<sup>9)</sup>. Die Autoren kommen auf Grund ihrer eigenen Versuchs-Ergebnisse, sowie der von Béhal<sup>10)</sup>, Lane<sup>11)</sup>, Bishop<sup>11)</sup> zu dem Ergebnis, daß Allophansäure-ester und analog Biuret nicht durch Addition von Cyansäure an Urethane bzw. Harnstoff entstehen. Da eine wäßrige Lösung von Cyansäure mit Äthylalkohol aber neben Urethan Allophansäure-äthylester, mit Anilin neben Phenyl-harnstoff Phenyl-biuret gibt, muß sie Dicyansäure enthalten. Deren Existenz wird weiter wahrscheinlich gemacht durch den Befund, daß wäßrige Cyansäure eine Biuretreaktion gibt, obwohl kein Biuret darin auffindbar ist. Nach Davis und Blanchard<sup>9)</sup> ist demnach Cyansäure in verschiedenen Lösungsmitteln dimerisiert zu Dicyansäure:  $H_2N.CO.N:CO$ . Der Grad der Dimerisation ist je nach dem Lösungsmittel verschieden.

<sup>9)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1806 [1929].

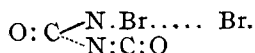
<sup>10)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **25**, 477 [1919].

<sup>11)</sup> Bachelor's „Thesis“ Massachusetts Institute of Technology, 1925.

Ganz analog scheinen die Verhältnisse zu liegen bei der brom-substituierten Cyansäure, dem Brom-oxycyan. Die Molekulargewichts-Bestimmung in Phosphoroxchlorid ergab nahezu das Zweifache des für OCN.Br berechneten Wertes; ob diese geringe und schwankende Differenz bis zu (OCN.Br)<sub>2</sub> durch unvollständige Dimerisation oder Zersetzung des OCN.Br verursacht wird, ist noch unentschieden. Unter der Voraussetzung aber, daß auch eine Lösung von Brom-oxycyan in Äthylchlorid dimeres Brom-oxycyan enthält, erklärt sich die Bildung von Brom-allophansäure-äthylester aus einer solchen Lösung durch eine zweifache Einwirkung des Alkohols auf Di-brom-oxycyan (Br<sub>2</sub>N.CO.N:CO), nämlich alkoholytische Abspaltung eines Bromatoms und Anlagerung eines Moleküls Alkohol an die Carbonylgruppe zu Allophanat. Das zweite Bromatom wird, wenigstens bei der niedrigen Versuchs-Temperatur durch Alkohol nicht mehr angegriffen. Die Konstitution des *N*-Brom-allophansäure-äthylesters folgt daraus zu: Br.HN.CO.NH.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Eine unvollständige Dimerisation, ein Gehalt also an monomerem Brom-oxycyan, würde eine Erklärung bieten für das wahrscheinlich in geringem Maße bei der Einwirkung des Alkohols auf Brom-oxycyan auftretende Nebenprodukt: OCN.Br kann Alkohol addieren zu *N*-Brom-urethan.

Die Fähigkeit des Brom-oxycyans eine dimere Form zu bilden, für die durch ihre Überführung in *N*-Brom-allophansäure-ester die Struktur Br<sub>2</sub>N.CO.N:C:O wahrscheinlich gemacht ist, berechtigt zu der Annahme, daß auch in der monomeren Substanz Brom an Stickstoff gebunden ist. Die Möglichkeit, daß diese Form O:C:N.Br außerdem im Gleichgewicht stehen kann mit der isomeren Form Br.O.C:N wird dadurch nicht ausgeschlossen. Die Dimerisation erklärt sich durch das Strukturbild:



Zusammenfassend läßt sich über den Molekularzustand des Brom-oxycyans sagen: Die Bildung von Brom-allophansäure-äthylester bei der Alkoholyse in Äthylchlorid und die Molekulargewichts-Bestimmungen in Phosphoroxchlorid weisen darauf hin, daß diese Lösungen dimeres Brom-oxycyan enthalten. Das Auftreten von Nebenprodukten bei der Alkoholyse und ein Fehlbetrag in der Molekulargewichts-Bestimmung lassen vermuten, daß es sich um ein Gleichgewicht handelt nach: 2 OCN.Br  $\rightleftharpoons$  (OCN.Br)<sub>2</sub>, dessen Konstante von der Art des Lösungsmittels abhängt. Gestützt wird diese Annahme durch gewisse Erscheinungen beim analogen Jod-oxycyan. Dieses liefert mit Äthylen in Äther neben einem anderen, noch unbekanntem Produkt *N*-[ $\beta$ -Jod-äthyl]-*N'*-phenyl-harnstoff (siehe folgenden Abschnitt). Die Bildung desselben setzt das Vorhandensein von monomerem Jod-oxycyan voraus. Es scheint demnach, daß auch hier monomeres Jod-oxycyan neben höhermolekularem vorhanden, das Assoziations-Gleichgewicht aber mehr nach der Seite des monomeren Produktes verschoben ist.

Bei den weiter vorne behandelten Reaktionen des Brom-oxycyans bei Gegenwart von Wasser dürfte wohl immer die Hydrolyse den ersten Vorgang darstellen. Diese führt das dimere Brom-oxycyan zunächst in Dicyansäure über. In der wäßrigen Lösung stellt sich dann ein Assoziations-Gleichgewicht: 2 HO.CN  $\rightleftharpoons$  (HO.CN)<sub>2</sub> ein. Da dieses aber für jede wäßrige Cyansäure-Lösung gilt, ist es berechtigt, die experimentell schon lange festgelegten

Bruttogleichungen für die Zersetzungsreaktionen der Cyansäure zu verwenden, wie dies bei der Erklärung der Reaktionen des Brom-oxy-cyans bei Gegenwart von Wasser geschehen ist. Vielleicht aber könnte die Berücksichtigung des Vorhandenseins von Dicyansäure in manchen Fällen einen Einblick in den Reaktions-Mechanismus bieten.

Es schien von Wichtigkeit, im Hinblick auf die organische Synthese und weil auf diesem Wege Aufschluß über die Konstitution des Brom-oxy-cyans und seine Analogie mit Chlorjod zu erhoffen war — das Anlagerungsvermögen der neuen Verbindung an Doppelbindungen kennen zu lernen. Brom-oxy-cyan lagert sich langsam an Äthylen an, wenn dieses in seine stark gekühlte Lösung in Äther oder Äthylchlorid eingeleitet wird. Als Reaktionsprodukt fällt ein in diesen Lösungsmitteln schwer oder unlöslicher, weißer, krystalliner Körper aus, der sich unter  $0^{\circ}$  mit Äther auswaschen und trocknen läßt, ohne augenscheinliche Veränderung. Das gewonnene weiße oder schwach gelbliche, stark elektrische Pulver zersetzte sich jedoch beim raschen Anwärmen auf Zimmer-Temperatur mehrmals, auch im Vakuum, spontan unter vernehmbarem Zischen. Bei sehr langsamer Temperatur-Steigerung unterbleibt diese Erscheinung. Von einer so behandelten Substanz, die nur sehr geringe Zersetzungs-Erscheinungen zeigte, gelang es Verbrennungswerte zu erhalten, die mit genügender Sicherheit erkennen lassen, daß sie aus Brom-oxy-cyan und Äthylen im Verhältnis 1:1 besteht. Molekulargewicht und Konstitution sind noch nicht festgestellt, doch läßt sich mit Bestimmtheit sagen, daß es sich nicht handelt um ein *N*-Additionsprodukt des monomeren Brom-oxy-cyans an Äthylen ( $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{CO}$ ). Das Jod-Analoge dieses Isocyansäure-esters — aus Jod-oxy-cyan und Äthylen in Äther hergestellt — wurde am charakteristischen Isocyanat-Geruch erkannt und nach der Anlagerung von Anilin als *N*-[ $\beta$ -Brom-äthyl]-*N'*-phenyl-harnstoff:  $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  vom Schmp.  $152^{\circ}$  isoliert und analysiert. Der Bromkörper zeigt weder den beißenden, zu Tränen reizenden Geruch, noch eine Additionsfähigkeit für Ammoniak oder Amine. Die Frage, ob es sich um einen der bis jetzt unbekannt normalen Cyansäure-ester oder, wahrscheinlicher, um ein Reaktionsprodukt von höhermolekularem Brom-oxy-cyan handelt, muß die weitere Untersuchung entscheiden. Wir werden auch in diesem Zusammenhang das Chlor-oxy-cyan und andere additionsfähige Stoffe betrachten.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des Silbercyanats.

Es wurde aus verd. Kaliumcyanat-Lösung mit sehr verd. Silbernitrat-Lösung gefällt. Da käufliches Kaliumcyanat alkalisch reagiert, ist es zur Erzielung eines weißen, silberoxyd- und carbonat-freien Salzes notwendig, die verd. Lösung vor der Fällung so lange mit sehr verd. Salpetersäure zu versetzen, bis Curcuma-Papier nicht mehr gebräunt wird. Um Vergrößerung des Niederschlages und damit Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit zu vermeiden, wurde nach Auswaschen des Silbercyanats nicht durch Anwendung von Wärme, sondern mit Alkohol und Äther getrocknet. Der anhaftende Äther wurde in einem Vakuum-Exsiccator über festem Kaliumhydroxyd mittels der Ölpumpe abgesaugt und das Evakuieren täglich wiederholt, bis ein vollkommen staubtrocknes Pulver vorlag.

1.3274 g Sbst.: 0.9565 g Ag (durch Glühen).

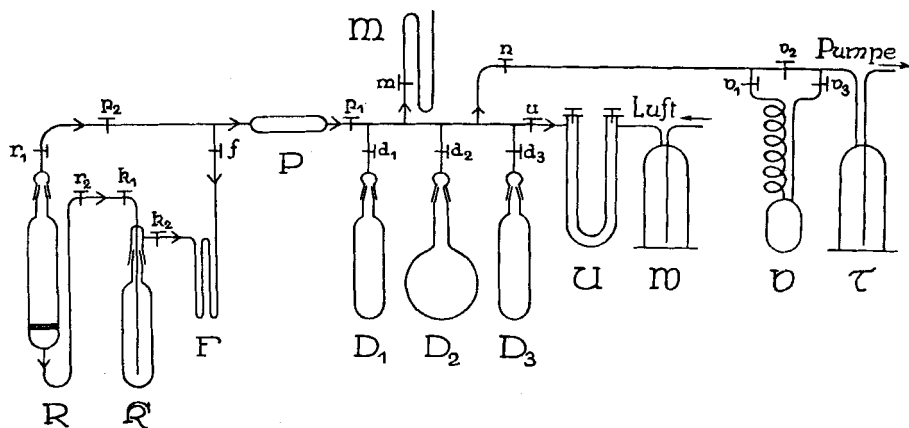
$\text{AgOCN}$ . Ber. Ag 71.97. Gef. Ag 72.05.



## Äthylchlorid.

Als Lösungsmittel erwies sich am günstigsten Äthylchlorid<sup>12)</sup>. Es wird von Brom und Brom-oxycyan bei den bei unserer Arbeitsweise nie überschrittenen Temperaturen von  $-10^{\circ}$ , zudem bei künstlichem Licht, in dem wir arbeiteten, nicht merklich angegriffen. Die Löslichkeit für Brom-oxycyan — sie ist bei  $-10^{\circ}$  sehr beträchtlich, bei  $-80^{\circ}$  aber gering — ermöglicht mit guter Ausbeute die Umkrystallisation. Die gute Verwendbarkeit des Äthylchlorids als niedrig siedenden Mittels ( $+12^{\circ}$ ) kam auch beim Heraus Kondensieren aus Niederschlägen und beim Destillieren schon bei Temperaturen von  $-40$  bis  $-30^{\circ}$  sehr vorteilhaft zum Ausdruck.

## Apparatur und Arbeitsweise.



Bei der hohen Feuchtigkeits-Empfindlichkeit des Brom-oxycyans war für die Präparation in reiner Beschaffenheit die Verwendung von vollkommen trocknen Reagenzien noch nicht ausreichend; um sie bei tieferer Temperatur durchzuführen, wurde ein Apparat ausgebildet, der ermöglichte, Brom-oxycyan durch mehrmalige Extraktion aus dem gebildeten Silberbromid herauszupräparieren und noch aus Äthylchlorid umzukrystallisieren, ohne daß während des Arbeitsganges ungetrocknete Luft mit dem Präparat oder den Lösungen in Berührung kam.

- R Reaktionsgefäß von ca. 150 ccm Inhalt mit Filterboden aus gesintertem Glas von sehr geringer Porenweite der Jenaer Glaswerke Schott und Gen. 6 G b 4, oben und unten mit Schlifven versehen; durch 2 Schlifve und 2 Hähne steht es in Verbindung mit
- K Krystallisationsgefäß von ähnlichem Inhalt. Es trägt einen Waschflaschenkopf mit fast auf den Boden reichendem Heberrohr;
- F Glasfeder, die ein gefahrloses Zusammensetzen der einzelnen Apparatestücke ermöglicht und dem Glassystem Beweglichkeit verleiht;
- P Phosphorpentoxyd-Rohr;
- D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub> Destillationsgefäße;

<sup>12)</sup> Wir danken auch an dieser Stelle der I.-G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen (Rhein) für die lange leihweise Überlassung einer ausgekupperten Stahlflasche mit Äthylchlorid.

- M Quecksilbermanometer;  
 U Trockenrohr mit Phosphorpentoxyd;  
 W Intensivwaschflasche mit konz. Schwefelsäure zum Füllen des Apparates mit trockner Luft;  
 V Spiralgefäß, beim Gebrauch auf  $-80^{\circ}$  gekühlt;  
 T Absorptionsturm, mit Ätzkali gefüllt, zum Schutz der Pumpe.

Beim Bau des Apparates fanden nur zwei Größen von Normalschliffen Verwendung, so daß die Gefäße beliebig vertauscht oder gegen neue ausgewechselt werden konnten. Die Schläufe und Hähne wurden ganz leicht bis zur Vakuum-Dichtigkeit gefettet und besonders darauf geachtet, daß die Hahnbohrungen fett-frei blieben. Als Pumpe diente eine rotierende Ölluftpumpe von Leybold.

Alle Destillationen wurden im Vakuum durch Kühlen des betreffenden Aufnahmegefäßes mit Kohlensäure-Schnee-Äther auf  $-80^{\circ}$  ausgeführt ohne Erwärmen der zu destillierenden Flüssigkeit, um Kondensation in den übrigen Teilen der Apparatur zu vermeiden. Es ist ausreichend, verbrauchte Verdampfungswärme lediglich durch ein Wasserbad von Zimmer-Temperatur nachzuliefern.

Gefäß R wurde beschickt mit 60 g Silbercyanat, Gefäß  $D_1$  mit Phosphorpentoxyd und ca. 20 ccm Brom, Gefäß  $D_2$  mit Phosphorpentoxyd und Äthylchlorid und die ganze Apparatur nach der Fig. zusammengesetzt. Nach kurzem Abpumpen der Luft aus den auf  $-80^{\circ}$  gekühlten Gefäßen  $D_1$  und  $D_2$ , wurden die zuführenden Hähne  $d_1$  und  $d_2$  geschlossen und, während alle übrigen Hähne mit Ausnahme von n geöffnet sind, die Apparatur auf mindestens 1 mm evakuiert, schließlich n geschlossen und das Ganze zur letzten Austrocknung über Nacht stehen gelassen. Dann wurde durch Kühlen des Gefäßes R auf  $-80^{\circ}$  und entsprechende Hahnstellung auf das Silbercyanat zunächst so viel Äthylchlorid kondensiert, bis es gut bedeckt war, hierauf das gesamte Brom überdestilliert und schließlich nochmals Äthylchlorid bis zur Höhe der Verjüngung zugelassen. Nach Schließen der Hähne  $r_1$  und  $r_2$  und Anfüllen der übrigen Apparatur mit trockner Luft durch U und W wurde R samt Weinhold-Gefäß abgenommen, Brom und Äthylchlorid durch kurzes Umschütteln durchgemischt und Silbercyanat aufgewirbelt.

Die Reaktion erfolgt schon langsam bei  $-80^{\circ}$ , wie sich aus dem Aufquellen des Bodenkörpers, dem Verblässen der Lösung und der durch starke Kohlensäure-Entbindung aus der Kältemischung ersichtlichen Reaktionswärme zu erkennen gibt. Es ist notwendig, in der ersten Zeit das Reaktionsgefäß ziemlich häufig zu schütteln, da sonst die Masse zu harten Brocken zusammenbäckt, die sich später schwer extrahieren lassen. Nach 1 Stde. kann das Kältebad von  $-80^{\circ}$  durch eines von  $-20^{\circ}$  ersetzt werden, worin das Gefäß etwa nochmals 1 Stde. verbleibt. Die Reaktion ist dann sicher, soweit sich das Silbercyanat nicht dem Umsatz durch Umhüllung entzieht, beendet, und das gebildete Brom-oxycyan kann aus der Reaktionsmasse ausgezogen werden.

Zu diesem Zweck wird R wiederum in die übrige Apparatur eingefügt und die Ansatzteile einige Zeit evakuiert. Um die Lösung von R nach K zu bringen, wird dieses Gefäß unter Vakuum durch die Hähne  $k_1$  und  $k_2$  abgeschlossen und auf  $-80^{\circ}$  gekühlt, während R dauernd auf  $-20^{\circ}$  gehalten und über U und W auf Normaldruck gebracht wird. Öffnet man jetzt  $k_1$ , so filtriert die Lösung nach K und scheidet bei der Abkühlung Brom-oxycyan als verfilzte Krystallmasse aus, während durch U und W langsam trockne Luft nachgesaugt wird. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wird nun umgekehrt R evakuiert und K auf Atmosphärendruck gebracht, was zur Folge hat, daß die Mutterlauge wieder nach R hinfließt, wo sie bei  $-20^{\circ}$  neuerdings Brom-oxycyan aufnehmen kann. Der Lösungsvorgang wird wesentlich beschleunigt durch zeitweiliges Abpumpen aus R, wodurch Äthylchlorid zum Sieden gebracht und dadurch der Bodenkörper aufgewirbelt wird.

Die ganze Operation wird etwa 5—6-mal wiederholt, bis alles Brom-oxycyan aufgelöst ist, daran erkenntlich, daß der zuerst bröcklige Niederschlag jetzt ein feines, dichtes Pulver darstellt. Ist dies der Fall, so wird R entfernt und zum Abdestillieren des Äthylchlorids und überschüssigen Broms K auf  $-20^{\circ}$  angewärmt, D<sub>3</sub> auf  $-80^{\circ}$  gekühlt. Sobald kein Äthylchlorid mehr übergeht, wird die Kühlung von K ganz weggenommen und die letzten, noch dem Brom-oxycyan anhaftenden Mengen Äthylchlorid wegkondensiert, bis in einem neuen Gefäß D kein Brom mehr anfliegt.

Das Brom-oxycyan stellt dann eine hellgelbe, ziemlich voluminöse Substanz dar von erheblicher Reinheit. Es enthält jedoch manchmal geringe Mengen Trimerisationsprodukt, sowie Spuren von Brom und wird deshalb aus Äthylchlorid umkrystallisiert.

Neues Äthylchlorid wird bei  $-80^{\circ}$  auf das Brom-oxycyan kondensiert und dann das Gefäß K mit geschlossenen Hähnen entfernt. Ist durch Schütteln bei  $-20^{\circ}$  bis  $-10^{\circ}$  eine gesättigte Lösung erreicht, so fügt man den Apparat mit dem gereinigten Filtergefäß R zusammen, wie zu Anfang der Präparation und evakuiert, wobei zunächst die Hähne  $k_1$  und  $k_2$  geschlossen bleiben. Wenn nach einiger Zeit sicher keine Feuchtigkeit mehr vorhanden ist, wird die Lösung in das wie K auf  $-20^{\circ}$  gehaltene Gefäß R gesaugt, die Hähne geschlossen und in R bei  $-80^{\circ}$  Brom-oxycyan zur Krystallisation gebracht.

Brom-oxycyan scheidet sich, je nach Konzentration und Geschwindigkeit der Abkühlung, in Form von sehr feinen, verfilzten Nadeln, die das ganze Gefäß erfüllen, oder in größerer Form als spießige Drusen von radialer Struktur an der Gefäßwand ab. Ist das erstemal nicht alles in Lösung gegangen, so wird mit demselben Äthylchlorid ein zweites oder drittes Mal umkrystallisiert.

Schließlich saugt man ein letztes Mal bei  $-80^{\circ}$  die Mutterlauge nach R, schließt Hahn  $r_2$ ,  $k_2$  und  $k_1$ , destilliert das noch anhaftende Äthylchlorid und eventuell geringe Mengen von Brom bei  $-20^{\circ}$  nach D. Nachdem das Gefäß K zur Entfernung der letzten Spuren Lösungsmittel und Brom noch eine Nacht bei gewöhnl. Temperatur im Vakuum in Verbindung mit dem auf  $-80^{\circ}$  gekühlten Gefäß D gestanden hat, füllt man es durch U und W mit trockner Luft und löst es bei geschlossenen Hähnen aus dem Apparat.

Das gelbe Produkt sitzt meist zum Teil ziemlich fest an der Glaswand. Es muß daher abgelöst und noch etwas zerstoßen werden; erst dann kann es in das Wägegglas gefüllt werden. Die Schliffkappe wird abgenommen und sofort ein am Ende rückwärts gebogenes Glasrohr eingeführt, durch das trockner Stickstoff strömt. So kann ohne Gefahr des Zutritts feuchter Luft das Brom-oxycyan mit einem gebogenen Glasstab von der Wand losgelöst und die größeren Teile zerkleinert werden. Dann setzt man rasch mittels eines Zwischenstückes aus zwei Normalschliffen das Wägegglas auf und beutelt die Substanz herein. Das Wägegglas wird mit einer nur am Rand hauchdünn gefetteten Normalschliffkappe versehen. Bei Entnahme von Substanz daraus leitet man durch einen seitlich angebrachten Hahn getrocknete Luft bzw. Stickstoff.

Die Analyse erfolgte durch Bestimmung des Brom-Gehaltes (Brom-Wert) einerseits und Festlegung des Oxydations-Wertes gegenüber saurer Jodkalium-Lösung andererseits. Bei reinem Brom-oxycyan oder solchem, das nur indifferente Verunreinigungen, aber sicher nicht Brom oder Bromwasserstoff enthält, ist das Verhältnis Brom-Wert: Oxydations-Wert, bezogen auf gleiche Mengen Brom-oxycyan, genau 1:2. Sowohl beigemengtes Brom als auch Bromwasserstoff, dieser in doppeltem Maße, lassen das Verhältnis kleiner erscheinen. Gegen Kaliumjodid- und Silbernitrat-Lösung indifferente Verunreinigungen vermindern natürlich die Absolutwerte.

## Brom-Wert und Brom-Bestimmung des Brom-oxycyans.

Eine abgewogene Menge wurde durch schweflige Säure zu Brom- und Oxycyan-Ion reduziert, das in der sauren Lösung weiter zerfällt. Der Bromwasserstoff wurde mit  $n/10$ -Silbernitrat potentiometrisch titriert. Das Bromoxycyan darf nicht direkt mit schwefliger Säure reduziert werden, da bei der sehr heftigen Reaktion sonst ein Teil an die Luft verloren geht. Es wurde daher in reinstem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und dann erst mit schwefliger Säure übergossen. Tetrachlorkohlenstoff, wie auch die bei der Zersetzung der Cyansäure entstehenden Produkte stören die Titration nicht.

0.3426 g Sbst.: 27.99 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>, ber. 28.10 ccm.

OCN.Br. Ber. Br 65.55. Gef. Br 65.29.

## Oxydations-Wert des Brom-oxycyans.

Eine gewogene Menge wurde ebenfalls in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, dann mit einer Mischung von 20 ccm Kaliumjodid-Lösung (1:10) und 5 ccm verd. Schwefelsäure übergossen und sofort geschüttelt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit  $n/10$ -Natriumthiosulfat titriert.

0.2533 g Sbst.: 41.38 ccm  $n/10$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ber. 41.56 ccm.

Aus diesen beiden Titrationen berechnet sich Brom-Wert: Oxydationswert nach

$$\frac{27.99}{0.3426} : \frac{41.38}{0.2533} = 1.00 : 2.00.$$

Ein Überschreiten dieses Verhältnisses, das auf Vorhandensein von freiem Oxycyan hätte schließen lassen, wurde bei den vielen ausgeführten Bestimmungen nie beobachtet.

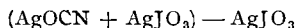
## Nachweis des Kaliumcyanats bei der Reaktion von Brom-oxycyan mit wäßrigem Kaliumjodid.

Eine Schwefelkohlenstoff-Brom-oxycyan-Lösung wurde bei 0° mit etwas mehr als der nach der Gleichung:  $\text{OCN.Br} + 2\text{KJ} = \text{J}_2 + \text{K.OCN} + \text{KBr}$  erforderlichen Menge  $1/2$ -n. Kaliumjodid-Lösung zersetzt. Nach beendeter Reaktion wurde das ausgeschiedene Jod mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, aus der wäßrigen Schicht überschüssiges Jod- und gebildetes Brom-Ion unter potentiometrischer Kontrolle mit  $n/10$ -Silbernitrat gefällt, ein Überschuß von etwa 3 ccm Silbernitrat zugefügt und filtriert. Das Filtrat enthielt nun nur noch Oxycyan- und etwas Jodat-Ion, als durch Silber-Ion fällbare Ionen.

Diese wurden durch eine bekannte Menge  $n/10$ -Silbernitrat als Silber-salze abgeschieden, abfiltriert und nach dem Trocknen gewogen. Die Menge des in ihnen enthaltenen Silbers ergab sich aus der Rücktitration des Silber-Überschusses im Filtrat mit  $n/10$ -Kaliumbromid. Das beigemengte Silberjodat wurde bestimmt durch Übergießen des gewogenen Niederschlags mit saurer Kaliumjodid-Lösung und Titration des freigesetzten Jods mit  $n/10$ -Thio-sulfat. Aus dem Gewicht des Silber-Niederschlags und dem zu seiner Aus-fällung verbrauchten Silber berechnet sich, nach Abzug der entsprechenden Größen für das enthaltene Silberjodat, der Silber-Prozentgehalt des als Silbercyanat zu identifizierenden Silbersalzes.

0.4717 g Sbst. 99.60-proz. = 0.4698 g Sbst. 100-proz. = 3.853 Millimole. Zugegeben: 39.80 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>; diese zurücktitriert mit: 14.80 ccm  $n/10$ -KBr = 25.00  $1/10$ -Millimole AgNO<sub>3</sub>.

(Ag.OCN + AgJO<sub>3</sub>): 0.3903 g; nach Behandeln mit angesäuertes Kaliumjodid-Lösung verbraucht: 6.06 ccm  $n_{/10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.01  $\frac{1}{10}$ -Milliäquivalente AgJO<sub>3</sub> = 0.0286 g AgJO<sub>3</sub>.



$$\begin{array}{rcl} 0.3903 & - & 0.0286 = 0.3617 \text{ g AgOCN;} \\ 25.00 & - & 1.01 = 23.99 \text{ ccm } n_{/10}\text{-AgNO}_3. \end{array}$$

AgOCN. Ber. Ag 71.97. Gef. Ag 71.55.

#### Hydrolyse des Brom-oxycyans in Wasser.

Zur Festlegung der Reaktionsgleichung (6) (S. 2263) wurde die Menge des freien Broms und des in der Lösung verbleibenden Stickstoffs quantitativ bestimmt. Wägung des Eindampfrückstandes, seine qualitative Untersuchung, sowie Prüfung auf Ammoniak und Biuret gaben dann genügend Sicherheit, daß die aufgestellte Gleichung den Gesamtverlauf der Hydrolyse darstellt. Für alle Bestimmungen der Abbaustücke wurde eine gewogene Menge Brom-oxycyan — etwa 0.5—1 g — mit gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff übergossen, die Suspension in Eiswasser gekühlt, hierauf mit ca. 10 ccm Wasser von 0° versetzt und sofort heftig geschüttelt, bis kein fester Körper mehr vorhanden war.

Brom-Bestimmung: Das Brom wurde mit Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen und die Extrakte nach Zugabe von saurer Kaliumjodid-Lösung mit  $n_{/10}$ -Thiosulfat titriert. Nach einiger Zeit hatte sich neues Brom gebildet, das abermals mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt wurde. Dasselbe wurde am folgenden Tage wiederholt.

Titration: 0.7419 g Sbst. 99.30-proz. = 0.7367 g Sbst. 100-proz. = 6.042 Millimole. Verbraucht bei der ersten Titration: 52.53 ccm  $n_{/10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bei der zweiten nach 2 Stdn.: 3.24 ccm  $n_{/10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bei der dritten nach 24 Stdn.: 2.46 ccm  $n_{/10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, demnach 58.23 ccm  $n_{/10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. 60.42 ccm.

Die Zersetzung war also in 1 Tage noch nicht beendet, angenommen, daß überhaupt das gesamte Brom erhalten wird. Daß dies aber tatsächlich der Fall ist, zeigt der folgende Versuch, bei dem die Reaktion durch Wärme beschleunigt wurde. Als Zersetzungsgefäß diente ein Schliffrohr mit Waschflaschenkopf gleich K in der Fig. Durch k<sub>1</sub> konnte Stickstoff eingeleitet werden, k<sub>2</sub> war mit einem Einleitungsrohr verbunden, das in eine hohe Schicht von eisgekühlter saurer Jodkalium-Lösung tauchte. Hähne und Schliffe waren mit Phosphorpentoxyd geschmiert. Bei der Bestimmung wurde nun sofort nach Zugabe des Wassers zum Brom-oxycyan und kurzem Schütteln das Reaktionsrohr an seinen Waschflaschenkopf angeschlossen und nach einigem Stehen im Wasserbade langsam erwärmt. Schließlich wurde durch Eintauchen in siedendes Wasser Brom mitsamt dem Tetrachlorkohlenstoff in die Vorlage getrieben und die letzten Reste durch Stickstoff übergespült. Titration mit  $n_{/10}$ -Thiosulfat ergab das freigesetzte Brom. In der farblosen Lösung des Zersetzungsgefäßes wurde, nachdem eine qualitative Prüfung ergeben hatte, daß sie keinen Oxydationswert mehr zeigte, Bromwasserstoff mit  $n_{/10}$ -Silbernitrat potentiometrisch bestimmt.

Titration: 0.5930 g Sbst. 99.4-proz. = 0.5894 g Sbst. 100-proz. = 4.834 Millimole. Verbraucht: 47.26 ccm  $n_{/10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0.93 ccm  $n_{/10}$ -AgNO<sub>3</sub>, demnach 48.19 ccm. Ber. 48.34 ccm.

Stickstoff-Bestimmung im Rückstand: Die Zersetzung wurde vorgenommen in einem Hartglaskolben von 500 ccm Inhalt; das Brom, der

Tetrachlorkohlenstoff und der größte Teil des Wassers wurden auf dem Wasserbade abgedampft. Nach dem Abkühlen wurden 20 ccm konz. Schwefelsäure zugefügt und in der üblichen Weise nach Kjeldahl verfahren.

Titration: 1.1137 g Sbst. 99.4-proz. = 1.1073 g Sbst. 100-proz. = 9.082 Millimole. Vorgelegt: 20.00 ccm *n*-HCl, alkalisch gemacht mit 20.00 ccm *n*-KOH. Zur Rücktitration verbraucht: 6.05 ccm *n*-HCl; ber. 9.08 ccm. Da  $\frac{2}{3}$  des Gesamt-Stickstoffs ebenfalls 6.05 Millimole betragen, beweist die Analyse, daß tatsächlich, der Gleichung entsprechend, dieser Bruchteil des Stickstoffs in der Lösung verbleibt.

Zur näheren Untersuchung des Rückstandes wurde eine gewogene Menge Brom-oxycyan im Erlenmeyer-Kolben hydrolysiert, die Lösung in eine Porzellanschale übergeführt und die Reaktion auf dem Wasserbade vervollständigt, sowie Brom und Tetrachlorkohlenstoff abgedampft. Die so erhaltene farblose Lösung reagiert etwas sauer wegen der geringen darin enthaltenen Menge Bromwasserstoff und enthält außerdem Spuren von Ammonium-Ionen, die sich nach Zusatz von Lauge durch Neßlers Reagens nur als gelbe Opaleszenz zu erkennen geben. Verdampft man die Lösung auf dem Wasserbade, so resultiert ein rein weißer, kristalliner, äußerst leicht löslicher Rückstand vom Schmp. 122–126°. Durch Umkrystallisieren erhält man daraus Harnstoff, der für sich allein oder mit reinem Harnstoff vermischt bei 133° schmilzt. Die Verunreinigungen bestehen aus Ammoniumbromid und gerade noch nachweisbaren Spuren von Biuret.

8.13 g Sbst. ergaben 1.33 g Rückstand bei 100° bis zur Konstanz getrocknet. Daraus durch Umkrystallisation erhalten: 1.02 g Harnstoff, ber. 1.33. — Wird eine frisch zersetzte Lösung alkalisch gemacht, so erscheint nach dem Ansäuern kein Brom mehr; das aus der Hälfte des Broms gebildete Hypobromit wird durch den im Überschuß vorhandenen Harnstoff zu Bromid-Ion reduziert.

#### Hydrolyse des Brom-oxycyans in Lauge.

Neben qualitativer Prüfung auf Bromat-Ion und auf Ammoniak wurden quantitativ bestimmt 1. der Gesamtverbrauch an Kaliumhydroxyd, 2. die gebildete Kohlensäure, 3. der entwickelte Stickstoff. Durch diese drei Größen ist die Gleichung (7) (S. 2264) eindeutig festgelegt. Für alle Bestimmungen, mit Ausnahme der Stickstoff-Bestimmung, wurden gewogene Proben Brom-oxycyan im Erlenmeyer-Kolben schnell mit 10 ccm wasserfreiem Äther übergossen, die Lösung in Eiswasser gekühlt, hierauf rasch 20 ccm *n*-Kalilauge von 0° zugegeben und sofort geschüttelt bis zur Entfärbung, was nach wenigen Sekunden erreicht war. Um ein möglichst rasches Hinzufügen der Lauge zu ermöglichen und so Nebenreaktion der Hydrolysenprodukte des Brom-oxycyans mit Wasser tunlichst auszuschließen, wurde die abgemessene Lauge zuerst in einen kleinen Kolben pipettiert, dort gekühlt und dann die Hauptmenge in einem Guß zur Brom-oxycyan-Lösung gegeben. Erst nach Beendigung der Reaktion wurde der im Kölbchen verbliebene Rest Lauge nachgespült. Qualitativ läßt sich in einer so erhaltenen Lösung nachweisen, daß alles Brom als Brom-Ion vorhanden ist: die angesäuerte Lösung wirkt nicht oxydierend auf Kaliumjodid. Sie ist ferner frei von Ammoniak, denn mit Neßlerschem Reagens wird auch nicht eine Andeutung von Färbung oder Opaleszenz erhalten.

1. Zur Bestimmung des Gesamtkaliverbrauchs wurde die hydrolysierte Lösung nach kurzem Stehen mit 8 g Bariumchlorid versetzt und erwärmt, bis dieses sich gelöst hatte. Cyanat- und Carbonat-Ion werden dadurch als Bariumsalze gefällt. Hierauf wurde nach Abkühlen auf 0° der

Überschuß an Lauge unter Anwendung von Phenol-phthalein als Indicator mit *n*-Salzsäure zurücktitriert.

Titration: 0.4236 g Sbst. 99.7-proz. = 0.4223 g Sbst. 100-proz. = 3.464 Millimole. Vorgelegt 20.00 ccm *n*-Lauge. Zur Rücktitration verbraucht: 10.90 ccm *n*-HCl. Demnach verbraucht: 20.00 ccm — 10.90 ccm = 9.10 ccm *n*-KOH. Ber.  $\frac{8}{3}$  von 3.46 ccm = 9.23 ccm. — In einem gesonderten Versuch wurde festgestellt, daß Kaliumcyanat ohne Einfluß auf die Titration von Lauge mit *n*-Säure ist, wenn bei 0° mit Phenolphthalein als Indicator gearbeitet wird. Eine Untersuchung, ob Kaliumcyanat durch Bariumchlorid quantitativ gefällt wird, erübrigte sich hiermit.

2. Um die Menge des gebildeten Carbonats zu bestimmen, wurde es statt mittels Barium- mit Calciumchlorid aus der Lösung abgetrennt. Calciumcyanat ist genügend löslich, als daß es unter den herrschenden Bedingungen mit in den Niederschlag ginge. Dagegen bestand die Gefahr, daß Calciumhydroxyd mit ausgefällt würde. Um dies zu vermeiden, wurde zu der zu untersuchenden Lösung bei 0° zunächst 1 ccm *n*-Salzsäure weniger gegeben, als zur Neutralisation der Lauge erforderlich war und dann erst unter Erwärmen krystallisiertes Calciumchlorid zugegeben. Hierauf wurde bei 0° neuerdings mit Phenolphthalein und *n*-Salzsäure auf schwach rosa titriert. Trotz dieser Vorsichtsmaßregel war etwas Calciumhydroxyd mitgerissen worden: nach einigem Stehen färbte sich die Lösung wieder intensiv rot durch das in Lösung gegangene Hydroxyd. Diese neuauftretende Rotfärbung wurde so lange mit je 1 Tropfen *n*-Salzsäure auf rosa zurücktitriert, bis kein Nachdunkeln mehr auftrat und angenommen werden konnte, daß der Niederschlag aus reinem Carbonat bestand. Dann erst wurde abfiltriert.

Titration: 0.5427 g Sbst. 99.70-proz. = 0.5411 g Sbst. 100-proz. = 4.438 Millimole. Vorgelegt 20.00 ccm *n*-KOH. Für erste Titration mit Phenolphthalein: 8.30 ccm *n*-HCl. Demnach Gesamtverbrauch: 20.00 ccm — 8.30 ccm = 11.70 ccm *n*-KOH. Ber.  $\frac{8}{3}$  von 4.438 = 11.83 ccm *n*-KOH. Für zweite Titration mit Methylorange: 6.02 ccm *n*-HCl. Gef. CO<sub>2</sub> = 6.02 ccm. Ber.  $\frac{4}{3}$  von 4.438 Millimolen = 5.92 ccm.

3. Zur Bestimmung des bei der Hydrolyse mit Lauge freigesetzten Stickstoffs wurde die Zersetzung im Vakuum in einem kleinen Schliffgefäß ausgeführt, das einen Waschflaschenkopf mit 2 Hähnen und einen angeschmolzenen Tropftrichter trug. Brom-oxycyan wurde in das Gefäß eingewogen und dieses dann auf weniger als  $\frac{1}{10}$  mm evakuiert. Durch den Tropftrichter konnte hierauf unter Kühlung auf 0° die zur Lösung erforderliche Menge Äthylenbromid und schließlich die Lauge zugegeben werden, wobei Luft-Zutritt peinlichst ferngehalten wurde. Nach beendeter Reaktion wurde das Gefäß unter Zwischenschaltung eines Verbrennungsofens — zur Zerstörung des mitgerissenen Äthylenbromids — und eines Kaliapparates — zur Entfernung von Brom und Bromwasserstoff aus dem Gase, um das Quecksilber des Azotometers zu schonen — an ein Azotometer angeschlossen und sein Gasinhalt mit luft-freier Kohlensäure in dieses übergespült.

0.7010 g Sbst. 99.30-proz. = 0.6961 g Sbst. 100-proz. = 5.709 Millimole: 46.90 ccm N (21.5°, 713.2 mm) = 3.642 Milliätome. Ber. N  $\frac{2}{3}$  = 3.81 Milliätome. Gef. N  $\frac{2}{3}$  = 3.64.

#### Alkoholyse.

In ein zylindrisches Schliffgefäß, ähnlich D<sub>1</sub>, das an der Verengung einen Hahn mit Porzellanküken und oben eine Schliffkappe mit Hahn und einen weiteren Normalschliff trägt, mit dessen Hilfe es an den Destillationsapparat angeschlossen werden konnte, wurde Brom-oxycyan eingewogen und im

Vakuum bei  $-80^{\circ}$  ca. 30 ccm Äthylchlorid daraufdestilliert. Nach der Auflösung wurde das Gefäß mit trockner Luft gefüllt und unter Einleiten von Stickstoff durch den seitlichen Hahn mit einer gekühlten Pipette Proben für die Titration mit Silbernitrat und Thiosulfat entnommen. Nach Zugabe von 2 ccm absol. Alkohol pro Gramm Brom-oxycyan, also einem großen Überschuß, blieb das Gefäß verschlossen bei  $-80^{\circ}$  über Nacht stehen. Die sofort nach dem Hinzufügen des Alkohols beginnende Krystallisation von *N*-Bromalophansäure-äthylester war in dieser Zeit beendet, und es konnte neuerdings der Titer der Lösung bestimmt werden.

Angewandt: 1.0126 g OCN.Br und 2 ccm Alkohol. Anfangstiter: 3.90 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und 1.95 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ . Endtiter: 2.30 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und 1.45 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ .

In einem anderen, ebenso angesetzten Versuch wurde nach Beendigung der Reaktion die Lösung bei  $-80^{\circ}$  durch den seitlichen Hahn in ein durch Schliff mit dem ersten verbundenes gleiches Gefäß dekantiert und hierauf die Lösung im zweiten Gefäß, sowie die dem Niederschlag im ersten noch anhaftende Flüssigkeit an der Destillationsapparatur im Vakuum abdestilliert. Das Destillat enthält in seinen ersten Anteilen hauptsächlich Äthylchlorid und zeigt nur geringe Oxydationswirkung. Der Hauptanteil des Äthylhypobromits destilliert zuletzt mit überschüssigem Alkohol. Das gesamte Destillat enthielt etwas weniger als die Hälfte des Gesamtbroms und zeigte ein Verhältnis von Brom-Wert : Oxydations-Wert genau wie 1 : 2.

Angewandt: 2.592 g OCN.Br und 5 ccm Alkohol und ca. 50 ccm Äthylchlorid. Rückstand im ersten Gefäß: 1.70 g, Schmp.  $110^{\circ}$ ; im zweiten aus der Lösung: 0.43 g, Schmp.  $108^{\circ}$ , zusammen 2.13 g. Bei vollständiger Reaktion berechnet: Bromalophansäure-äthylester: 2.24 g. Aus den vereinigten Mengen, die an der Luft sich etwas braun färbten und sehr stechenden Geruch zeigten, wurden durch 1-maliges rasches Umkrystallisieren aus siedendem Toluol 1.85 g reiner Bromalophansäure-äthylester, Schmp.  $117^{\circ}$ , als farb- und geruchlose, feine Nadeln erhalten.

Bromalophansäure-äthylester: 0.2938 g Sbst.: 0.2517 g  $\text{CO}_2$ , 0.0889 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3572 g Sbst.: 43.85 ccm N ( $19^{\circ}$ , 718 mm). — 0.1634 g Sbst.: 7.63 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ . — 0.1244 g Sbst.: 11.72 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ . Ber. C 22.75, H 3.34, N 13.28, Br 37.88.

Gef. „ 23.37, „ 3.39, „ 13.56, „ 37.32 (argentometrisch). 37.65 (jodometrisch).

Allophanensäure-äthylester: 4.275 mg Sbst.: 5.800 mg  $\text{CO}_2$ , 2.365 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ . Ber. C 36.34, H 6.11. Gef. C 37.00, H 6.19.

### Anlagerung an Äthylen.

2–5 g Brom-oxycyan wurden in ein Filterrohr wie in R gefüllt, das Gefäß evakuiert und 20–30 ccm Äthylchlorid oder Äther durch Kondensation hereingebracht. Das luft-leere Rohr wurde dann über ein Phosphor-pentoxyd-Rohr und eine Schwefelsäure-Waschflasche mit einem Äthylen-Gasometer verbunden. Es wird bis zur Sättigung des Lösungsmittels stürmisch, dann langsam aber stetig Äthylen aufgenommen, während sich das Reaktionsprodukt auf der Filterplatte absetzt. Nach 24 Stdn. wurde dieses in einer ähnlichen Anordnung wie bei der Präparation des Brom-oxycyans durch öfter wiederholtes Daraufdestillieren und Absaugen von Äther bei  $-40^{\circ}$  ausgewaschen und schließlich bei  $0^{\circ}$  anhaftendes Lösungsmittel abdestilliert. Nach sehr langsamem Anwärmen auf gewöhnliche Temperatur konnte das



Gefäß mit trockner Luft gefüllt und die Substanz unter Ausschluß der feuchten Atmosphäre in ein Wägegglas mit Normalschliff übergeführt werden, das bis zur Ausführung der Verbrennung auf  $-80^{\circ}$  gekühlt wurde.

0.3874 g Sbst.: 0.3299 g  $\text{CO}_2$ , 0.0858 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3261 g Sbst.: 34.0 ccm N ( $21.5^{\circ}$ , 721 mm).

$\text{OCNBr}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Ber. C 24.01, H 2.69, N 9.34. Gef. C 23.22, H 2.48, N 11.47.

Daß die Zersetzung mit einer Zunahme des Stickstoff-Gehalts verbunden ist, zeigt eine Stickstoff-Bestimmung, die mit einer kurzen Zeit an der Luft gelegenen Substanz ausgeführt wurde und einen N-Gehalt von 16.7% ergab.

#### Molekulargewichts-Bestimmung.

Nach dem Gefrierverfahren: I. 0.5710 g Sbst. in 39.2 g  $\text{POCl}_3$  ( $K_{100} = 69$ ):  $\Delta = 0.468^{\circ}$ . — II. 0.4094 g Sbst. in 38.3 g  $\text{POCl}_3$ :  $\Delta = 0.3405^{\circ}$ . — III. 0.2084 g Sbst. in 35.8 g  $\text{POCl}_3$ :  $\Delta = 0.184^{\circ}$ . — IV. 0.5213 g Sbst. in 25.2 g  $\text{POCl}_3$ :  $\Delta = 0.610^{\circ}$ . — V. 1.057 g Sbst. in 25.2 g  $\text{POCl}_3$ :  $\Delta = 1.35^{\circ}$ .

Ber. M.-G. für  $(\text{OCN.Br})_2$  243.9, für  $\text{OCN.Br}$  121.9. Gef. M.-G. 215, 216, 218, 234, 213.

Kryoskopische Bestimmungen in Benzol, Benzonitril, Äthylenbromid lieferten keine reproduzierbaren Werte, so wenig wie eine ebullioskopische Bestimmung in Schwefelkohlenstoff.

### 366. Hermann Pauly und Lothar Strassberger: Synthese des Syringins.

[Aus d. Privatlaborat. von H. Pauly in Würzburg.]

(Eingegangen am 24. Juli 1929.)

Als Bestandteil der Rinde von Flieder und Liguster ist das Syringin bereits seit etwa 90 Jahren bekannt (Polex, Millet, Bernays). Neuerdings hat man es auch in der Rinde von Jasmin-Arten (*Vintilesco*) und der von *Robinia pseudacacia* (Power) nachgewiesen. Es dürfte in der Pflanzenwelt ziemlich verbreitet sein. Kromayer<sup>1)</sup> erkannte es als Glucosid und schrieb ihm die Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  zu. Körner<sup>2)</sup> ersetzte diese durch  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_9$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Er bestätigte die Zerlegbarkeit der Substanz in „Traubenzucker“ und „Syringenin“, also ihre Glucosid-Natur (für die Annahme von Traubenzucker begnügte man sich bei der damaligen Unentwickeltheit der Chemie der Kohlenhydrate mit den bekannten allgemeinen Nachweisen von Hexosen). Um diese Zeit hatte F. Tiemann seine berühmten Untersuchungen über das Coniferin beendet, und es fiel Körner auf, daß das Syringin in seinen Farbreaktionen große Ähnlichkeit mit diesem besitze. Er übertrug deshalb einige der dort angewandten Abbaumethoden auf das Glucosid aus Flieder und fand, daß es analoge Verbindungen liefere, nämlich mit Chromsäure den in reduzierenden Zucker und „Syringaldehyd“ hydrolysierbaren „Gluco-syringaldehyd“, mit Permanganat die entsprechend spaltbare „Gluco-syringasäure“. Die daraus gewonnene „Syringasäure“ zerfiel beim trocknen Destillieren in Kohlensäure und Pyrogallol-dimethyläther, der sich zu blauem Coerulignon oxydieren ließ. Körner folgerte hieraus, daß symmetrischer Dimethyläther vorliege. Weitere Anhaltspunkte hat er für seine Auffassung, daß Syringin Methoxy-coniferin sei, nicht erbracht und ist auch, entgegen seiner Absicht, später nicht mehr auf das Thema zurückgekommen. Und obwohl in der Folge durch die Synthese des Syringaldehyds durch Graebe und

<sup>1)</sup> Arch. Pharmaz. [2] 109, 18 [1862].

<sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. 1888, 210.