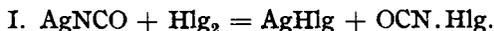


**390. Lothar Birckenbach und Martin Linhard:
Über Pseudohalogene, X¹⁾: Über Dichlor-dioxycyan, N^w-Mono-
und N^w-Dichlor-allophansäure-äthylester und N^w-Chlor-allo-
phansäure-chlorid.**

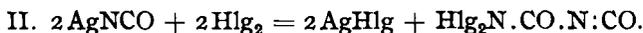
[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 7. August 1930.)

Vor Jahresfrist beschrieben wir die Umsetzung von Silbercyanat mit Brom²⁾ und das aufgefundenene Brom-oxycyan, dem wir auf Grund der Reaktion mit Alkohol und der Molekulargewichts-Bestimmung die doppel-molekulare Formel zuerkannten. Aller Voraussicht nach entsteht primär monomeres Brom-oxycyan, das unmittelbar, schon bei -80° , in das dimere Produkt übergeht, während das noch zu besprechende Jod-oxycyan³⁾ erst bei höherer Temperatur Molekül-Verdoppelung erfährt und daher faßbar ist. Aus solcher Erwägung leitet sich die früher gegebene allgemeine Formulierung für den Halogen-Umsatz her:



Die nunmehr mit Chlor durchgeführte Umsetzung von Silbercyanat festigt mit ihrem experimentellen Material, vor allem mit der scharfen Erfassung einer Anzahl von Reaktions-Zwischenprodukten, die Ansicht über die Struktur des Chlor- und Brom-oxycyans als der von halogenierten Carbonyl-harnstoffen, und die Bezeichnung N-Dihalogen-carbonyl-harnstoff trägt dem Verhalten der beiden Körper in vielen Umsetzungen in korrekter Weise Rechnung. Andererseits bringt die nicht minder berechnete und einprägsame Benennung Dibrom- und Dichlor-dioxycyan, deren wir uns in Folge bedienen, die genetische Verknüpfung mit der Cyansäure und die nahe Beziehung zu den entsprechenden Trihalogen-cyanursäuren zum Ausdruck. Mit Hinblick auf die tatsächlich isolierten Produkte bei dem Umsatz von Silbercyanat mit Chlor oder Brom gibt nachstehende, summarische Formulierung ein zutreffendes Bild des Umsatzes:



Wiederum, wie schon einmal⁴⁾, entsteht auch in diesem Zusammenhang die Frage nach dem Molekularzustand der Cyansäure selber, über den später gesondert berichtet wird.

Es ist auch angezeigt, jetzt darüber zu entscheiden, ob diese beiden Dihalogen-dioxycyane noch als Mischhalogene zu gelten haben. Charakterisiert man die Halogene und halogen-artigen Reste, die Pseudohalogene, in bezug auf ihre Außen-elektronen-Summe⁵⁾ in dem Typus $8n - 1$, wobei n eine ganze Zahl bedeutet, so sind die einfachen Mischhalogene durch den Typus $(8n_1 - 1) + (8n_2 - 1)$ gekennzeichnet. Danach wären wohl die monomeren Halogen-oxycyane als Mischhalogene anzusprechen, nicht aber

¹⁾ VI., VII. und VIII. Mittel.: Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **190**, 1—52 [1930]; IX. Mittel.: Naturwiss. **18**, 530 [1930]; C. **1930**, II 225; Ztschr. angew. Chem. **43**, 701 [1930].

²⁾ B. **62**, 2261 [1929].

³⁾ vergl. die auf S. 2544 folgende Arbeit über Jod-oxycyan.

⁴⁾ B. **62**, 2266 [1929].

⁵⁾ Birckenbach u. Kellermann, B. **58**, 2380 [1925]; Birckenbach u. Huttner, B. **61**, 154 [1928]; Birckenbach, Ztschr. angew. Chem. **43**, 701 [1930].

die Dihalogen-dioxyane. Vereinigen sich zwei Oxycyan-Gruppen zur Dioxycyan-Gruppe, so verlieren sie den Pseudohalogen-Charakter, weil Pseudohalogene, der Definition gemäß, einwertige Reste sind, und es entsteht ein neues, zweiwertiges Gebilde, wie die Strukturformel in Gleichung II erkennen läßt. Daher entfällt auch eine Parallele mit den Halogenverbindungen wie JCl_3 , bei denen es sich um ein höherwertiges Halogen $J \equiv$ handelt, das Pseudohalogene nicht bilden; zu einem solchen können sie nur als einwertige Liganden hinzutreten.

Als Reaktionsprodukt von Chlor und Silbercyanat konnte — wenn auch nur in ca. 50-proz. Ausbeute — ein gelbes Öl isoliert werden, gleichgültig, ob das Cyanat trocken oder in gekühltem Äthylchlorid suspendiert zur Anwendung kam, nämlich

I. Dichlor-dioxyan.

Es ist bei gewöhnlicher Temperatur eine bewegliche, stark lichtbrechende, bei -80° eine zähe, kaum mehr fließende Flüssigkeit, die häufig erst nach einigen Tagen undeutlich krystallin erstarrt und dann bei -50° schmilzt. Die Dichte wurde zu $d^{20} = 1.64$ gefunden. Die Farbe ist auch im reinsten Zustande hellgelb, ähnlich der von Chlor, aber heller und weniger orange. Der stechende Geruch erinnert an Chlorstickstoff. Das Molekulargewicht in Phosphoroxychlorid entspricht der Formel $(OCN.Cl)_2$.

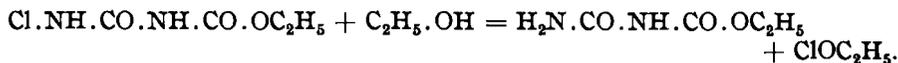
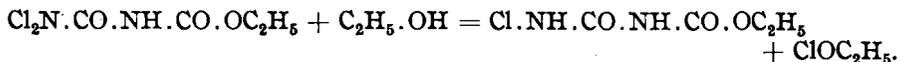
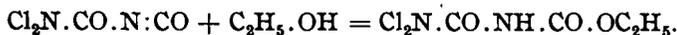
In organischen Mitteln ist es leicht löslich und mischt sich auch noch bei starker Kühlung z. B. mit Äthylchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Schwefelkohlenstoff. Die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff ist bei Zimmer-Temperatur unter Feuchtigkeits-Ausschluß haltbar.

In Glaskugeln eingeschmolzen, hält sich Dichlor-dioxyan bei -80° unbegrenzt. Bei gewöhnlicher Temperatur aber geht es, je nach dem Reinheitsgrad mehr oder weniger schnell, in Trichlor-cyanursäure über, die sich in schön ausgebildeten, farblosen Krystallen von regulär sechsseitigem Querschnitt an der Glaswand absetzt. Diese Umwandlung war bei nicht vollkommen reinen Präparaten nach einigen Tagen beendet, bei den reinsten zeigten sich die ersten Kryställchen erst nach mehreren Monaten, und die vollständige Krystallisation erstreckte sich über ein halbes Jahr. Die Polymerisation verläuft ohne Nebenreaktionen; der Kugel-Inhalt krystallisiert restlos ohne Bildung von Gasen, und Chlor- und Oxydations-Wert bleiben hierbei auch ihren Absolutwerten nach unverändert. Das Molekulargewicht der Substanz in Phosphoroxychlorid ist dann gleich dem Dreifachen des für $Cl.NCO$ berechneten Wertes; Zersetzung mit Wasser oder Alkohol führt wie bei Tribrom-cyanursäure, nur viel langsamer, zu Cyanursäure.

In seinen Reaktionen erweist sich Dichlor-dioxyan, wegen der größeren Festigkeit der Chlor-Stickstoff- gegenüber der Brom-Stickstoff-Bindung als etwas träger als die entsprechende Bromverbindung; bei analogen Umsetzungen ist, falls sie nicht praktisch momentan stattfinden, wie z. B. die Reaktion mit wäßriger schwefliger Säure, ein wesentlich langsamerer Reaktionsverlauf zu beobachten. Dieser Umstand erleichterte die Erfassung von Zwischenprodukten und gab damit die Mittel an die Hand, die Struktur von Dichlor- und Dibrom-dioxyan als die von Dihalogen-carbonyl-harnstoffen endgültig zu beweisen.

Mit Alkohol reagiert Dichlor-dioxyan so heftig, daß Entflammung eintritt. Wird aber die Reaktion durch Verdünnen mit einem indifferenten

Lösungsmittel und Kühlung gemildert, so entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem Alkohol quantitativ Allophansäure-äthylester neben Äthyl-hypochlorit. Die Reaktion verläuft über zwei Zwischenprodukte: *N^w*-Dichlor-allophansäure-äthylester und *N^w*-Monochlor-allophansäure-äthylester, die durch stufenweise Einwirkung von einem und zwei Molekülen Alkohol entstehen:



Die Geschwindigkeiten dieser drei Reaktionen liegen so weit auseinander, daß bei Verwendung stöchiometrisch dosierter Alkohol-Mengen, die Gesamtreaktion: $(\text{Cl} \cdot \text{NCO})_2 + 3\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + 2\text{ClOC}_2\text{H}_5$ etappenweise abgestoppt werden kann und sich die Zwischenprodukte in reinem Zustand isolieren lassen. Das Molekül $\text{Cl}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{CO}$ bietet dem chemischen Angriff zwei besonders bereite Stellen dar, nämlich die $\text{N} : \text{C}$ - und die $\text{Cl}_2 \cdot \text{N}$ -Bindung. Es wird jeweils von dem Charakter des damit reagierenden Stoffes abhängen, wo der Angriff zuerst, bzw. wo er mit größerer Geschwindigkeit erfolgt. Bei der Einwirkung von Alkohol wird entsprechend der Formulierung zunächst ein Molekül Alkohol an die Doppelbindung angelagert, analog der Anlagerung von Alkohol an Cyansäure zu Urethan. Das zweite Molekül Alkohol spaltet ein Chloratom als Äthyl-hypochlorit ab, unter Hinterlassung von *N^w*-Monochlor-allophansäure-äthylester, und durch überschüssigen Alkohol wird schließlich das zweite Chloratom in gleicher Weise durch Wasserstoff ersetzt.

Wie mit Alkohol, so reagiert Dichlor-dioxycyan mit wasser-freiem Chlorwasserstoff unter Bildung von *N*-Chlor-allophansäure-chlorid:



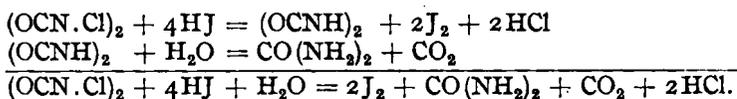
Ein Molekül HCl wird demnach an die $\text{C} : \text{N}$ -Gruppe angelagert, ein weiteres liefert, wohl nach primärer Anlagerung an den mit zwei Chloratomen besetzten Stickstoff, elementares Chlor. Längere Einwirkung von Chlorwasserstoff führt schließlich unter erneuter Chlor-Abspaltung zu Allophansäure-chlorid. Dichlor-allophansäure-chlorid konnte nicht beobachtet werden: beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Dichlor-dioxycyan-Lösung fällt sogleich das Monochlor-Produkt aus.

Mit Wasser reagiert Dichlor-dioxycyan sehr lebhaft, wenn auch etwas weniger heftig als Dibrom-dioxycyan. Ein Tropfen der reinen Substanz, an die feuchte Luft gebracht, bildet sogleich Gasbläschen und riecht dann intensiv nach Chlorstickstoff und Chlor. Dieselben Erscheinungen zeigen sich, wenn eine Dichlor-dioxycyan-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung unter Eiskühlung mit Wasser versetzt wird. Nach mehrtägigem Stehen in einer abgeschlossenen Apparatur wird schließlich der größte Teil des Chlors als elementares Chlor erhalten. Die Gesamtreaktion dürfte demnach wie die analoge des Dibrom-dioxycyans verlaufen, wenn sie auch infolge der geringeren Reaktionsfähigkeit des Dichlor-dioxycyans und der als Zwischenprodukte auftretenden Chlorstickstoff-Körper langsamer und weniger einheitlich vor

sich geht. Bei sehr vorsichtiger Zersetzung mit möglichst wenig Wasser und unter guter Kühlung konnte als Zwischenprodukt in reichlicher Menge *N, N'*-Dichlor-harnstoff isoliert werden. Er entsteht durch nachträgliche Einwirkung von unterchloriger Säure oder von Chlor auf Monochlor-harnstoff.

Die vorerwähnte Ähnlichkeit der Hauptreaktion mit der des Dibrom-dioxygens kehrt wieder bei der Zersetzung von Dichlor-dioxygen mit verd. wäßrigen Laugen. Die anfänglich unter Gasentwicklung auftretende, intensiv gelbe Färbung der Reaktionslösung und die oxydierende Wirkung gegenüber Jodwasserstoff zeigen das entstandene Hypochlorit an. Es ist infolge langsamer, nachträglicher Oxydation des daneben gebildeten Cyanats nach Ablauf einer Viertelstunde größtenteils zu Chlorid reduziert, verfolgbar im Nachlassen von Farbe und Oxydationswert. Aber auch noch nach einträglichem Stehen scheidet die Lösung etwas Jod aus saurer Kaliumjodid-Lösung ab und enthält Ammoniak, im Gegensatz zu den bei Dibrom-dioxygen vorgefundenen Verhältnissen. Man ersieht, daß auch hier die Umsetzungs-Geschwindigkeit des Dichlor-dioxygens viel kleiner als die der Brom-Verbindung ist, wodurch sich Nebenreaktionen zu entwickeln vermögen; auf die zeitraubende quantitative Untersuchung wurde deshalb verzichtet. Dagegen wurden nachträglich für Dibrom-dioxygen die früheren²⁾ Bestimmungen des Laugen-Verbrauchs und des gebildeten Carbonats durch die quantitative Silbercyanat-Analyse ergänzt. Diese Umsetzung macht infolge ihres raschen und einheitlichen Verlaufes geringere analytische Schwierigkeiten. Bemerkenswert ist, daß, obwohl es sich beim Dibrom wie beim Dichlor-dioxygen zweifellos um die reinen dimeren Stoffe handelt, trotzdem bei der alkalischen Verseifung Cyanat gebildet wird, ein Grund mehr, die Benennung Dihalogen-dioxygen zu bevorzugen.

Die Grundlage der Analyse des Dichlor-dioxygens bildete, wie ehemals beim Dibrom-dioxygen, die mit wäßriger schwefliger Säure schnell und quantitativ verlaufende Reduktion zu Chlorid und die glatte Ausscheidung von 2 Jod : 1 Chlor aus angesäuerter Kaliumjodid-Lösung. Am Beispiel der Umsetzung mit Kaliumjodid konnte gezeigt werden, daß bei solchen Reaktionen in saurer wäßriger Lösung der organische Rest des Moleküls nach dem Ersatz des Halogens durch Wasserstoff quantitativ unter Bildung von Harnstoff und Kohlendioxyd zerfällt:



Nach Entfernung des Jods, ist in der Lösung mit Xanthidrol eine der Gleichung entsprechende Menge Harnstoff auffindbar.

Mit neutraler Kaliumjodid-Lösung ist der Reaktionsverlauf weniger einheitlich und übersichtlich. Zwar konnte, wie bei der gleichen Zersetzung des Dibrom-dioxygens, ein Teil der Cyansäure als Kaliumcyanat erfaßt werden, doch betrug dieser Bruchteil trotz übereinstimmender Behandlung nur ca. $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ der Gesamtmenge, während er bei Dibrom-dioxygen zu $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ gefunden worden war. Einem weiteren $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ der ursprünglich vorhandenen Cyansäure entsprechend, schied sich aus der Lösung bald nach der Zersetzung Carbonyl-diharnstoff aus. Im Zusammenhang mit dieser teilweisen Über-

führung der Cyansäure in eine neutrale Verbindung, wie sie Carbonyl-diharnstoff darstellt, wird wegen des hiermit verknüpften Verbrauches an Wasserstoff-Ionen verständlich, daß nicht die von der Gleichung $(\text{OCN} \cdot \text{Cl})_2 + 4 \text{KJ} = 2 \text{KOCN} + \text{J}_2 + 2 \text{KCl}$ geforderte Menge Jod freigesetzt wird. Die Reaktionslösung enthält Jodat, und zwar entsprechend dem verminderten Cyanat-Anteil etwa das Doppelte der bei der analogen Zersetzung von Dibrom-dioxycyan gefundenen Menge.

II. *N*^m-Dichlor-allophansäure-äthylester.

Er stellt auch in reinstem Zustande, aus Äthylchlorid umkrystallisiert, eine schwach gelbe, weiche, krystalline Masse dar oder, unterkühlt, eine zähe Flüssigkeit, von der Farbe des Dichlor-dioxycyans. Der Geruch erinnert an Chlorstickstoff und ist vielleicht auch durch ihn, wenigstens teilweise, verursacht, entstanden aus dem Ester durch feuchte Luft. Dichlor-allophansäure-äthylester löst sich sehr leicht in Chloroform und Äther, gut in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, nicht in Petroläther; die Löslichkeit in Äthylchlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr groß, bei -80° gering, so daß er daraus in derselben Weise wie Dibrom-dioxycyan umkrystallisiert werden kann. Es gelang nicht, ihn bei 10 mm Druck zu destillieren. Nach kurzem Sieden trat heftige Zersetzung unter Zertrümmerung des Gefäßes, Bildung einer weißen Krystallmasse und starker Geruch nach Säurechlorid ein. Auf der Haut erzeugt der Ester Blasen und schließlich schwer heilende Wunden. Bei Zimmer-Temperatur zersetzt er sich langsam, kann aber bei -80° monatelang ohne Veränderung des Schmelzpunktes, der bei $41-42^\circ$ liegt, aufbewahrt werden.

N-Dichlor-allophansäure-äthylester spaltet wie Dichlor-dioxycyan bei Einwirkung hydrolysierender Mittel seine beiden Chloratome als Hypochlorit ab unter Übergang in Allophansäure-äthylester. Ein Molekül macht deshalb aus saurer Kaliumjodid-Lösung 4 Atome Jod frei, und er kann wie Dichlor-dioxycyan durch Feststellung von Oxydations- und Chlor-Wert durch Titration mittels Sulfits und Silbernitrats bestimmt werden. Schweflige Säure reduziert analog zu Salzsäure und Allophansäure-ester. Alkohol liefert, je nachdem 1 oder 2 Moleküle Alkohol angewandt werden, quantitativ Monochlor-allophansäure-ester oder Allophansäure-ester und 1 bzw. 2 Moleküle Äthyl-hypochlorit. Mit Wasser reagiert Dichlor-allophansäure-äthylester langsam unter Gasentwicklung und Auftreten des stechenden, die Augen reizenden Geruchs von Chlorstickstoff. Hauptprodukt der Zersetzung ist nach 2 Tagen Monochlor-allophansäure-ester, der bei noch längerer Berührung mit Wasser größtenteils in Allophansäure-ester übergeht.

III. *N*^w-Monochlor-allophansäure-äthylester.

Er ähnelt in seinen Eigenschaften dem Dichlor-allophansäure-ester, nur zeigt er im Vergleich mit diesem eine ungleich größere Beständigkeit; analoge Reaktionen erfolgen sehr viel langsamer. Die Bindung eines positiven Chlors an Amid-Stickstoff ist demnach eine wesentlich festere als die von zweien. Dies erklärt auch den deutlichen Farbunterschied: Dichlor-allophansäure-ester ist schwach gelb wie Dichlor-dioxycyan, das ja die gleiche Cl_2 :N-Gruppe enthält, Monochlor-allophansäure-ester ist farblos. Der deformierende Einfluß von Chlor reicht also erst bei der Bindung von zwei Atomen hin, um gefärbte Verbindungen zu erzeugen. Monochlor-allophansäure-ester ist geruchlos und

krystallisiert in feinen, seidenglänzenden Nadeln. Bei 148–149° tritt Zersetzung ein unter Bildung einer gasentwickelnden Schmelze. Hierbei treten regelmäßig kleine Explosionen auf, wohl von bei der Zersetzung auftretendem Chlorstickstoff. Er ist fast oder ganz unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther, wenig in Äther, mäßig in Aceton und absol. Alkohol. Sehr wenig löst er sich in kaltem Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff, wesentlich mehr aber in der Wärme, so daß er sich aus diesen Mitteln gut umkrystallisieren läßt.

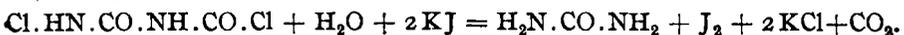
Monochlor-allophansäure-ester reagiert sehr langsam mit Alkohol, der ihn aber schließlich quantitativ in Allophansäure-ester überführt, und wird durch kaltes Wasser erst im Laufe mehrerer Tage zersetzt. Aus einer Lösung in kochendem Wasser kann er bei nur kurzem Sieden durch Kühlen teilweise wieder gefällt werden. Ebenso löst er sich in wäßrigem Ammoniak und fällt daraus bei raschem Säure-Zusatz zum Teil wieder unverändert aus. Erst bei längerem Kochen tritt Zersetzung der ammoniakalischen Lösung unter Gelbfärbung und Chlorstickstoff-Geruch ein. Eine Lösung in verd. Natronlauge gibt bei der Neutralisation nurmehr Gasentwicklung, aber keine krystallinische Fällung mehr. Die krystallisierte Substanz reagiert nur langsam mit saurer Kaliumjodid-Lösung. Doch hat dies wohl seine Ursache in der minimalen Löslichkeit sowohl des Monochlor-allophansäure-esters, als auch des bei der Reaktion daraus gebildeten Allophansäure-esters. Wie bei den anderen beschriebenen Chlorstickstoff-Verbindungen, werden hierbei pro ein Chlor zwei Jod in den elementaren Zustand übergeführt, wie jene kann Monochlor-allophansäure-ester mit Sulfit und Silbernitrat titriert werden.

IV. N^w-Chlor-allophansäure-chlorid.

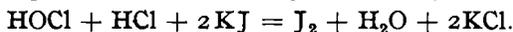
Es wurde erhalten als rein weißes, lockeres Pulver. Krystalline Struktur war wegen der Feinheit des Verteilungszustandes nicht festzustellen. In denjenigen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit denen es nicht reagiert, wie Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol etc., erwies es sich als sehr schwer oder unlöslich und konnte deshalb nicht umkrystallisiert werden. Chlor-allophansäure-chlorid riecht an feuchter Luft nach Chlor und daneben deutlich nach Chlorwasserstoff. Schon bei gelindem Erwärmen gibt es reichlich Chlor ab. Wird die Temperatur rasch gesteigert, so erfolgt die Reaktion unter Chlor-Abgabe plötzlich zwischen 70° und 75°. Der Zersetzungspunkt war nicht genauer festzustellen, da die Umwandlung, die ohne Schmelzung erfolgt, im Schmelzpunkts-Röhrchen nur bei raschem Erwärmen sichtbar war. Sie lag meist bei 73°.

Alkohol wird beim Aufgießen auf das Pulver bis zur Entflammung erhitzt. Vorsichtige Behandlung mit überschüssigem Alkohol durch Kühlung und Suspension in einer indifferenten Flüssigkeit führt quantitativ zu Allophansäure-ester. Mit Wasser erfolgt beim Eintragen ebenfalls sehr stürmische Umsetzung unter Gasentwicklung. Bei vorsichtiger Zersetzung einer Tetrachlorkohlenstoff-Suspension durch Wasser konnten als Hauptprodukte Kohlendioxyd, Chlor und beim Abdampfen Harnstoff-Chlorhydrat als zerfließliche, krystalline Masse festgestellt werden.

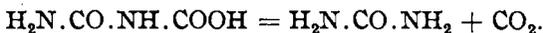
Aus wäßrigem Kaliumjodid scheidet Chlor-allophansäure-chlorid im Gegensatz zu Dichlor-dioxycyan und den Chlor-allophansäure-äthylestern pro Molekül 2 Atome Jod aus und bildet daneben zwei Chlor-Ionen nach der Gleichung:



Chlor- und Oxydations-Wert verhalten sich also wie 1:1. Der Grund hierfür ist, daß die beiden Chloratome des Chlor-allophansäure-chlorid-Moleküls ganz verschieden gebunden sind. Das positive Chlor am Stickstoff wird bei der Hydrolyse als unterchlorige Säure, das negative Säurechlorid-Chlor als Chlorwasserstoff abgespalten. In Wasser entsteht also Chlor nach: $\text{HOCl} + \text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bzw. Jod in wäßrigem Kaliumjodid nach:



Die daneben in beiden Fällen gebildete Allophansäure, die ja in freiem Zustand nicht existiert, zerfällt in bekannter Weise in Harnstoff und Kohlendioxyd:



Danach sollte das gesamte Chlor durch Wasser in elementares Chlor übergeführt werden; daß trotzdem der Körper an der Luft daneben nach Salzsäure riecht und in Wasser Harnstoff-Chlorhydrat entsteht, wird verständlich durch folgende Überlegung: Monochlor-allophansäure-äthylester ist geruchlos und wird durch Wasser nur recht langsam zersetzt, Allophansäurechlorid gibt schon an feuchter Luft Salzsäure ab und wird durch Wasser stürmisch zersetzt. Die Hydrolyse des negativen Chlors erfolgt also mit wesentlich größerer Geschwindigkeit, daher wird bei der Zersetzung immer Salzsäure im Überschuß sein.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Dichlor-dioxycyan.

Es entsteht durch Einwirkung von gasförmigen oder in organischen Mitteln gelöstem Chlor auf Silbercyanat, und da es flüssig und im Vakuum destillierbar ist, wurde anfänglich versucht, die Darstellung unter Vermeidung eines Lösungsmittels durchzuführen. Aber Chlor reagiert mit Silbercyanat auch bei starker Verdünnung mit Stickstoff noch so lebhaft, daß infolge der großen Reaktionswärme heftige Zersetzung des Cyanats unter Zusammenbacken zu einer harten Masse, ja teilweise Reduktion zu metallischem Silber eintritt. Durch Einwirkung des Chlors unter vermindertem Druck (20 mm Hg) auf Silbercyanat, das sich in einem wagerechten, in zwei Schlifften drehbarem Rohr befand, konnte bei ständiger Durchmischung des Pulvers zwar die Reaktion erheblich gemildert werden, aber beim Versuch, das gebildete Dichlor-dioxycyan abzudestillieren, zeigte sich, daß der größere Teil polymerisiert war. Wurde in derselben Apparatur der Chlor-Druck noch weiter vermindert, das Reaktionsrohr auf 60–80° erwärmt und eine auf –80° gekühlte Vorlage angeschlossen, so daß das gebildete Dichlor-dioxycyan immer sofort aus dem Reaktionsraum abdestillierte, so stieg die Ausbeute zwar beträchtlich, aber das Produkt war so unrein, daß bei der nun notwendigen Rektifikation die Hauptmenge durch Polymerisation verloren ging.

Nach diesen Erfahrungen wurde doch ein Lösungsmittel vorgezogen und, wie seinerzeit für das Dibrom-dioxycyan, das im Dunkeln und bei Kühlung dichlor-dioxycyan-feste Äthylchlorid verwendet⁶⁾.

⁶⁾ Wir danken auch hier nochmals der I.-G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen (Rhein) für die jahrelange leihweise Überlassung der ausgekupperten Stahlflasche mit Äthylchlorid.

Die Abweichungen der physikalischen Eigenschaften des Dichlor-dioxy-cyans von denen des Dibrom-dioxy-cyans, wie vor allem der flüssige Zustand, dann die Mischbarkeit mit Äthylchlorid auch bei -80° , erforderten eine Modifikation der beim Dibrom-dioxy-cyan angewandten Arbeitsweise und Apparatur, die aber in gleicher Weise wie jene gestatten mußten, die Präparation und Reinigung der Substanz wie auch noch die Aufteilung in Analysenproben unter starker Kühlung und Ausschluß von Feuchtigkeit auszuführen.

Für die Herstellung des Dichlor-dioxy-cyans in der Dibrom-dioxy-cyan-Apparatur¹⁾, auf die sich die nachfolgenden Angaben beziehen, reichte das Einleitungsrohr im Gefäß K nur ein kurzes Stück unter den Schliff. Das Gefäß K selbst trug an der Verjüngung einen Normalschliff, mit Hilfe dessen es später an die Destillations-Apparatur angeschlossen werden konnte, zunächst war es mit einer Schliffkappe verschlossen. Die Umsetzung wurde unter Verwendung von 50 g Silbercyanat, 50 ccm Äthylchlorid und 16 ccm Chlor wie ehemals mit Brom ausgeführt.

Beim Umschütteln trat bei -80° lebhafte Reaktion ein, so daß das Äthylchlorid aufwallte. Nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. hatte sich die Reaktion beruhigt. Das Gefäß blieb aber zur Vervollständigung der Umsetzung noch einen Tag unter gelegentlichem Umschütteln bei -80° stehen.

Die von nicht verbrauchtem Chlor noch gelb gefärbte Lösung konnte jetzt in gleicher Weise, wie beim Dibrom-dioxy-cyan beschrieben, bei -80° nach K filtriert werden. Von dort wurden zur Verbesserung der Ausbeute das überschüssige Chlor und die Hauptmenge des Äthylchlorids noch 1—2-mal bei -30° auf das Silbercyanat zurückdestilliert und wiederum bei -80° nach K filtriert. Schließlich konnte das gesamte Äthylchlorid bei -30° nach den Destillations-Gefäßen D abdestilliert werden. Dabei war nicht zu vermeiden, daß sich mit den letzten Anteilen beträchtliche Mengen von Dichlor-dioxy-cyan verflüchtigten. Trotzdem wurde das Gefäß K noch einige Stunden bei -30° mit einem auf -80° gekühlten Kondensations-Gefäß verbunden gehalten, da die letzten Anteile Äthylchlorid nur schwer aus dem bei -30° schon recht viscosen Reaktionsprodukt zu entfernen sind.

Das so gewonnene unreine Dichlor-dioxy-cyan ist eine bei 0° ölige, bei -80° nicht mehr fließende, schwach rötlich-bräunliche Flüssigkeit, die nicht zur Krystallisation zu bringen ist; sie kann bei 20 mm Druck bei ca. 60° destilliert werden, doch tritt hierbei schon teilweise Zersetzung ein, und das Destillat beginnt schon während der Destillation, langsam unter Übergang in Trichlor-cyanursäure zu krystallisieren. Die erforderliche fraktionierte Destillation wurde deshalb in einer vollständig aus Glas bestehenden Apparatur bei gewöhnlicher Temperatur oder höchstens bei 30° ausgeführt. Diese bestand aus einem ca. 1 m langen, rechen-artigen Glas-System, an dessen 15 mm weitem Hauptrohr sich Zähne befanden, an die mittels Capillaren 10 Kugeln von 2—4 ccm Inhalt und $\frac{1}{4}$ mm Wandstärke angeschmolzen waren. An das eine Ende dieses Rechens wurde das Gefäß mit dem zu fraktionierenden Dichlor-dioxy-cyan, an das andere Pumpe, Manometer und Lufttrocknungseinrichtung, ähnlich wie bei der Darstellungs-Apparatur, angeschlossen. Da der Dampf Fett stark angreift, ebenso aber auch mit zerflossenem Phosphor-pentoxyd reagiert, wurden die wenigen Schiffe und Hähne nur ganz leicht bis zur Vakuum-Dichtigkeit, die Schiffe nur in der äußeren Hälfte gefettet, die Hahn-Bohrungen fett-frei gehalten.

Die Destillation von Dichlor-dioxy-cyan bei gewöhnlicher Temperatur durch Köhlen einer Vorlage auf -80° gelingt nur, wenn der Druck 1—2 mm

¹⁾ Birckenbach u. Linhard, B. 62, 2269 [1929].

Hg nicht übersteigt. Bei Beginn der Destillation trat ein Phänomen auf, das meist erhebliche Verluste bedingte: War nämlich gutes Vakuum erreicht, so begann die Flüssigkeit, einige Augenblicke aufzusiedeln, dann trat plötzlich mit leisem Knacken und schöner blauer Licht-Erscheinung eine bei dem geringen Druck harmlose Explosion ein. Da diese die Bildung durch Äther-Kohlensäure nicht kondensierbarer Gase zur Folge hatte, kam die Destillation bei dem jetzt zu hohen Druck von etwa 10–15 mm Hg zum Stillstand. Bei neuerlichem Evakuieren wiederholte sich die Erscheinung in der gleichen Weise vielmals, so daß erst nach mehreren Stunden ein Destillat zu erzielen war. Vermutlich handelte es sich hierbei um Explosionen von Chlorstickstoff. Pumpte man dauernd ab, so unterblieben sie. Bei den späteren Präparationen wurde daher das Dichlor-dioxycyan zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, unter Vorschaltung einer auf -80° gekühlten Kondensations-Spirale, so lange evakuiert, bis die Erscheinungen beim Schließen des Pumpen-Hahns nicht mehr auftraten, was meist nach $\frac{1}{2}$ Stde. erreicht war. Hierbei wurden gleichzeitig die letzten Reste Äthylchlorid entfernt, so daß schon die erste Fraktion ein ca. 90–95-proz. Dichlor-dioxycyan ergab.

Die Kugeln samt Ansatz wurden der Reihe nach gekühlt, durch Wegnahme des Dewars das Herunterfließen der in der Kälte zähen Flüssigkeit in die Kugel bewirkt, diese wieder gekühlt, abgeschmolzen und bei -80° aufbewahrt. Der Rückstand im Gefäß K wurde während der Destillation immer zäher und blähte sich schließlich zu einer festen, schaumigen, weißen, nicht flüchtigen Masse auf.

Natur und Entstehung dieses Nebenproduktes, das bis zu 10 und 20% der Ausbeute betrug, konnten bislang nicht festgestellt werden, da es noch nicht analysenrein zu präparieren war. Es löst sich in Wasser unter Gasentwicklung und starkem Chlorstickstoff-Geruch, wird durch Alkohol unter Ausscheidung von Cyanursäure zersetzt und ist in den herangezogenen organischen Lösungsmitteln wie Äther, Chloroform, Benzol etc. unlöslich.

Analyse des Dichlor-dioxycyans.

Die Fraktionen des Dichlor-dioxycyans von je 0.3–0.8 g zeigten meist von der zweiten oder dritten Kugel ab bis zur letzten einen konstant bleibenden, dem berechneten entsprechenden Chlor- und Oxydations-Wert. Nur Proben innerhalb dieser durch Analysen eingegrenzten Reihe fanden für die weitere Untersuchung Verwendung. Sollten größere Mengen Dichlor-dioxycyan zur Verwendung gelangen, so wurde es nach Wegnahme eines Vorlaufs in gewogenen Normalschliff-Gefäßen kondensiert.

Die Ausbeute an reinem Dichlor-dioxycyan betrug etwa die Hälfte der berechneten, die Hauptverluste entstehen durch die Bildung des unbekanntesten festen Rückstandes.

Da die Kugeln im Vakuum abgeschmolzen wurden, war bei der Wägung hierfür eine Korrektur anzubringen⁸⁾.

Die Analyse des Dichlor-dioxycyans erfolgte analog der des Dibrom-dioxycyans durch Bestimmung von Oxydations- und Chlor-Wert, nur kam hierbei statt der n_{10} -Thiosulfat-Lösung eine n_{10} -Natriumsulfit-Lösung

⁸⁾ vgl. Hönigschmid, Zintl u. Linhard, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **186**, 273 [1924].

zur Verwendung; sie brachte den Vorteil, daß beide Bestimmungen in der gleichen Probe ausgeführt werden konnten, denn Jod und Chlor lassen sich bekanntlich sehr gut nebeneinander potentiometrisch mit Silber-Lösung titrieren.

Durch Aufbewahren der Sulfit-Lösung in einer Flasche mit automatischer Bürette und unter Wasserstoff-Druck wurden Titer-Änderungen vermieden.

Zur Herstellung der Analysen-Lösung wurde die Kugel in einem starkwandigen Kolben mit präzise eingeschliffenem Stopfen zu ca. 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gegeben und durch Schütteln zertrümmert. Nachdem durch Kühlen des Kolbens in Eis ein geringer Unterdruck erzeugt war, konnte er ohne Gefahr des Verspritzens der Lösung geöffnet und der Inhalt mit verd. schwefelsaurer Kaliumjodid-Lösung durchgeschüttelt werden. In der mit Sulfit austitrierten Lösung fällte man mit $n/_{10}$ -Silbernitrat unter potentiometrischer Kontrolle die Hauptmenge des Jodids und titrierte dann mit $n/_{10}$ -Silbernitrat das Chlorid vom Potentialsprung J'/Cl' ab.

Gewicht/Kugel = 1.9816, Gewicht/Glas = 1.11431, Volumen/Kugel = 3.554.

Dichlor-dioxycyan korr. = 1.9853 — 1.11434 = 0.8419 g.

Verbraucht: 217.43 ccm $n/_{10}$ - Na_2SO_3 . Ber. 217.35 ccm.

Verbraucht: 108.78 ccm $n/_{10}$ - $AgNO_3$. Ber. 108.67 ccm.

Aus den verbrauchten Maßlösungen ergibt sich das Verhältnis Chlor-Wert: Oxydations-Wert:

$$108.78 : 217.43 = 1.00 : 2.00.$$

Hydrolyse des Dichlor-dioxycyans.

Die ersten Versuche, das aus einer Dichlor-dioxycyan-Lösung mit Wasser oder verd. Schwefelsäure freiwerdende Chlor⁹⁾ zu bestimmen, ließen erkennen, daß diese Reaktion wesentlich langsamer als beim Dibrom-dioxycyan und offenbar über eine Reihe recht beständiger Zwischenprodukte verläuft. Wurde z. B. unter Eiskühlung zu einer Lösung von Dichlor-dioxycyan in Tetrachlorkohlenstoff Wasser oder sehr verd. Schwefelsäure gegeben, so färbte sich die Lösung nur langsam unter Gasentwicklung gelb. Die Gelbfärbung ist wirklich durch elementares Chlor verursacht, denn dieses läßt sich mit Tetrachlorkohlenstoff ausschütteln, und der Auszug ergibt bei der Titration gleichen Chlor- und Oxydations-Wert.

Ein Versuch mit 98.2 $1/_{10}$ -Millimolen Dichlor-dioxycyan ergab an Chlor nach $1/4$ Stde. 41.8, nach 2 Stdn.: 65.8, nach 3 Stdn.: 71.9, nach 7 Stdn.: 74.6, nach 20 Stdn.: 790 $1/_{10}$ -Milliäquivalente. Der Rest des Chlors (19.2 $1/_{10}$ -Milliäquivalente) war noch größtenteils als positives Chlor gebunden, denn die wäßrige Lösung verbrauchte bei der Titration 19.2 ccm $n/_{10}$ - $AgNO_3$ und 28.3 ccm $n/_{10}$ - Na_2SO_3 . Zusatz von Salzsäure änderte an diesem Verhalten nichts. Nach gleichen Zeiten wurden fast genau dieselben Anteile Chlor erhalten.

Ebenso langsam verläuft die Zersetzung von Dichlor-dioxycyan mit neutraler oder salpetersaurer Silbernitrat-Lösung.

Bei der Zersetzung mit wenig Wasser hatte sich gezeigt, daß sich geringe Mengen eines weißen krystallinen Körpers abschieden. Um ihn zwecks Identifizierung in größerer Menge zu erhalten, wurde durch ein Destillations-Gefäß mit Waschflaschen-Kopf, das unverdünntes Dichlor-dioxycyan enthielt, langsam feuchte Luft geleitet. Da im ersten Versuch infolge der großen

⁹⁾ l. c., S. 2274.

Reaktionswärme nach kurzer Zeit sehr heftige Polymerisation eintrat, wurde das Gefäß auf 0° gekühlt und durch ständiges Drehen das Dichlor-dioxycyan auf der ganzen Gefäßwand verteilt. Es entwichen Chlor und dem Geruch nach Chlorstickstoff, und die ganze Flüssigkeit verfestigte sich im Lauf von einer Stunde zu einer fast trocknen krystallinen Masse, die bei guter Kühlung aus fast reinem Dichlor-harnstoff bestand. Sie wurde unter Feuchtigkeits-Ausschluß aus warmem Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Die farblosen Krystalle schmolzen, wie von Chattaway¹⁰⁾ vermerkt, unter kleinen Chlorstickstoff-Explosionen bei 81°.

Die Kohlenstoff-Bestimmung wurde durch Verbrennung mit Chrom-schwefelsäure und Durchleiten der entwickelten Gase durch ein Bleichromat-Rohr ausgeführt.

0.1203 g Sbst.: 0.0413 g CO₂. — Cl. HN.CO.NH.Cl. Ber. C 9.31. Gef. C 9.36.

Für die Stickstoff-Bestimmung wurde die Substanz in Wasser gelöst, mit schwefeliger Säure reduziert und nach Zusatz von 20 ccm konz. Schwefelsäure nach Kjeldahl weiterbehandelt, da beim direkten Zusetzen von Schwefelsäure Verluste durch Entweichen von Chlorstickstoff eintraten.

0.2734 g Sbst.: 4.15 ccm n_{10} -KOH. — Cl. HN.CO.NH.Cl. Ber. N 21.72. Gef. N 21.26.

Titration mit Sulfit und Silbernitrat. 0.2294 g Sbst.: 68.28 ccm n_{10} -Na₂SO₃. Ber. 71.14 ccm. — 0.2294 g Sbst.: 34.30 ccm n_{10} -AgCNO. Ber. 35.57 ccm. — Chlorwert: Oxydations-Wert = 1.00: 1.99.

Dichlor-dioxycyan und Kaliumjodid-Lösung.

Für die Bestimmung des bei der Reaktion von Dichlor-dioxycyan mit saurer Kaliumjodid-Lösung gebildeten Harnstoffs mit Xanthydrol¹¹⁾ wurden 10 ccm einer angenähert 0.3-n. Dichlor-dioxycyan-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff mit einer eisgekühlten Lösung von 5 g Kaliumjodid und 4 ccm verd. Schwefelsäure rasch durchgeschüttelt und das ausgeschiedene Jod durch Sulfit-Lösung reduziert. Da sich zeigte, daß größere Mengen Jodid bei der Zugabe von Xanthydrol starke Gelbfärbung verursachen und das Resultat gefährden, wurde das überschüssige Jodid unter potentiometrischer Kontrolle mit n_{10} -Silbernitrat gefällt. Die filtrierte Lösung war, wie die Prüfung mit Nebelers Reagens zeigte, frei von Ammoniak. Zu einem aliquoten Teil derselben wurde dann als Maß für die zersetzte Menge Dichlor-dioxycyan mit n_{10} -Silbernitrat potentiometrisch der Chlorid-Gehalt ermittelt, in einem anderen der Harnstoff mittels Xanthydrols nach der Vorschrift von Fosse¹¹⁾ bestimmt.

Chlor-Bestimmung. Verbrauch: 11.71 ccm n_{10} -AgNO₃.

Harnstoff-Bestimmung. Erhalten: 0.2442 g Dixanthyl-harnstoff = 0.0349 g Harnstoff. Ber. Harnstoff aus 11.72/2 m_{10} -Molen = 0.0351 g.

Bei der Reaktion von Dichlor-dioxycyan mit neutraler wäßriger Kaliumjodid-Lösung entstehen Carbonyl-diharnstoff, Cyanat, Jod, Jodat und Chlorid.

In einem Schliffgefäß wurde zu einer Dichlor-dioxycyan-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung unter Eiskühlung überschüssige n_{10} -Kaliumjodid-Lösung gefügt, rasch durchgeschüttelt und nach einigem Stehen das ausgeschiedene Jod mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Aus der wäßrigen Schicht schied sich hierbei nach einiger Zeit Carbonyl-diharnstoff in mikroskopischen Kryställchen aus. Nach einigen Stunden wurde abfiltriert und aus der Lösung unter potentiometrischer Kontrolle das Jodid mit n_{10} -Silber-

¹⁰⁾ Chem. News 97/98, 166 [1908].

¹¹⁾ Ann. Chim. Phys. [9] 6, 77 [1916].

nitrat gefällt. In der Hälfte der filtrierten Lösung wurde nach Zugabe von etwas schwefelsaurer Kaliumjodid-Lösung Jodat durch Titration mit $n_{/10}$ -Silbernitrat bestimmt. Da durch die Säure das Cyanat zerstört wird, ist das Ende der Silberchlorid-Fällung gut zu erkennen. In der zweiten Hälfte der Lösung wurden Chlor-, Oxycyan- und Jodat-Ion durch überschüssiges $n_{/10}$ -Silbernitrat gefällt, die Silbersalze abfiltriert und im Filtrat der Silber-Überschuß potentiometrisch mit $n_{/10}$ -Kaliumbromid-Lösung ermittelt. Das Gemisch $\text{AgCl} + \text{AgOCN} + \text{AgJO}_3$ wurde gewogen.

Subtrahiert man nun einerseits von dem Gesamtverbrauch an Silberlösung bei der zweiten Titration, die bei der ersten gefundene Anzahl von Kubikzentimetern, die zur Ausfällung von Chlor- und Jodat-Ion dienten, andererseits von dem Gesamtgewicht der Silbersalze, das aus der ersten Titration errechnete Gewicht des Chlor- und Jodat-Silbers, so läßt sich aus den beiden Differenzen der Silber-Prozentgehalt des als Silbercyanat zu identifizierenden Silbersalzes berechnen.

Erste Titration:

verbr.: 34.20 ccm $n_{/10}$ - AgNO_3 für Cl' = 0.4902 g AgCl
 „ 17.30 „ $n_{/10}$ - Na_2SO_3 „ JO_3' = 2.88 $m_{/10}$ Mol = 0.0814 g AgJO_3
 37.08 ccm $n_{/10}$ - AgNO_3 für $\text{Cl}' + \text{JO}_3$ = 0.5716 g $\text{AgCl} + \text{AgJO}_3$.

Zweite Titration:

41.94 ccm $n_{/10}$ - AgNO_3 (= 50.00 ccm $n_{/10}$ - AgNO_3 — 8.06 ccm $n_{/10}$ - KBr) gew.:
 0.6450 g Gesamt-Silber-Niederschlag.

($\text{AgCl} + \text{AgJO}_3 + \text{AgOCN}$) — ($\text{AgCl} + \text{AgJO}_3$) = AgOCN
 41.94 ccm — 37.08 ccm = 4.86 ccm
 0.6450 g — 0.5716 g = 0.0734 g

AgNCO . Ber. Ag 71.97. Gef. Ag 71.43.

Das Verhältnis $\text{OCN}' : \text{Cl}' (= \text{ClNCO})$ ist in diesem Versuch 1 : 7.0. Andere ähnliche Bestimmungen ergaben dafür 1 : 5.1 und 1 : 3.9.

Außer dieser quantitativen Bestimmung wurde bei der gleichen Reaktion Silbercyanat qualitativ als solches identifiziert durch Überführung in 1-Jod-2-carbonimido-cyclohexan und in 1-Jod-2-carbamido-cyclohexan. Die Methode dieses Nachweises soll erst bei der Beschreibung der beiden Cyclohexan-Derivate in einer späteren Arbeit ausgeführt werden.

Molekulargewichts-Bestimmung von Dichlor-dioxycyan und Trichlor-cyanursäure.

Eindeutig wurde der für Dichlor-dioxycyan berechnete Wert gefunden. Aber anfänglich waren die Zahlen, genau wie ehemals bei den Molekulargewichts-Bestimmungen von Brom-oxycyan in dem gleichen Lösungsmittel, um 10% niedriger¹²⁾. Als Erklärung für den Fehlbetrag wurde damals eine teilweise Zersetzung von Brom-oxycyan, ernsthafter ein Gleichgewicht $(\text{OCN} \cdot \text{Br})_2 \rightleftharpoons 2 \text{OCN} \cdot \text{Br}$ in Erwägung gezogen¹³⁾; der Assoziationsgrad wäre hiernach für die beiden Halogen-oxycyane ungefähr der nämliche, ein Resultat, das befremden mußte und zur Vermutung drängte, daß die Molekulargewichts-Bestimmung eine Fehlerquelle barg. Zunächst wurde daher die Konstante des Phosphoroxychlorids, die zu $K/100 = 69$, Stähler¹³⁾ entnommen war, mit Brom nachgeprüft. Sie ergab sich zu $K/100 = 75.7$. Bei Durchsicht der Literatur zeigte sich dann, daß schon 3 Jahre vor Erscheinen dieses Handbuches P. Walden¹⁴⁾ die Gefrierpunkts-Konstante

¹²⁾ B. 62, 2277 [1929].

¹³⁾ A. Stähler, Handbuch d. Arbeitsmethoden, III, S. 165 (Leipzig 1913).

¹⁴⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 68, 307 [1910].

des Phosphoroxychlorids neu bestimmt und ebenfalls den höheren Wert, $K/100 = 76.1$, gefunden hatte. Beim Einsetzen dieser wahren Depressionskonstanten decken sich nun die früheren und jetzt gefundenen Werte für die Molekulargewichte von Dichlor-dioxyan und dem als Dibrom-dioxyan anzusprechenden Brom-Produkte innerhalb der Fehlergrenzen mit den Zahlen, die die Rechnung für die beiden Doppel-Moleküle verlangt. Die herangezogene Annahme eines leicht verschiebbaren Gleichgewichts zwischen monomeren und dimerem Brom-oxyan verliert damit an Boden, umso mehr als P. Walden Phosphoroxychlorid als ein stark dissoziierendes Lösungsmittel erkannt hat, in dem sich mit großer Wahrscheinlichkeit das Vorhandensein der monomeren Form bei der Molekulargewichts-Bestimmung ausgedrückt hätte. Zum gleichen Resultat führten übrigens im Fortgang der Arbeit noch andere Erkenntnisse¹⁵⁾.

Die Bestimmungen wurden in einem gewöhnlichen Beckmann-Apparat für kryoskopische Messungen ausgeführt und zur Fernhaltung von Feuchtigkeit getrockneter Stickstoff in den oberen Teil des Gefäßes eingeleitet. Nach dem Einwiegen des Phosphoroxychlorids wurde im Stickstoff-Strom eine gewogene Kugel mit Dichlor-dioxyan mit Hilfe eines Glasstabes im Lösungsmittel zerdrückt und rasch das Thermometer aufgesetzt. Nach mehreren, über eine Stunde ausgeführten Messungen, die keinerlei Gang erkennen ließen, wurden die Glasscherben abfiltriert und gewogen.

In gleicher Weise wurde eine Bestimmung mit einer Dichlor-dioxyan-Kugel ausgeführt, deren Inhalt vollständig in Trichlor-cyanursäure übergegangen war.

Zur Kontrolle der Konstanten des Phosphoroxychlorids wurde Brom in eine Glas-kugel destilliert und hiermit die Messung in der oben beschriebenen Weise ausgeführt.

	g Sbst.	g POCl ₃	Δ T	Ber. Mol.-Gew.	Gef. Mol.-Gew.	K ₁₀₀
Br ₂	0.8741	26.7	1.55	159.8	—	75.7
(Cl.NCO) ₂	0.7276	22.8	1.54	154.9	156.6	—
	0.4221	21.3	0.95	154.9	157.8	—
(Cl.NCO) ₃	0.4316	25.5	0.57	232.0	225.0	—
(Br.NCO) ₂ ¹⁶⁾	0.5710	39.2	0.468	243.9	235.5	—
	0.4094	38.3	0.340	243.9	237.7	—
	0.2084	35.8	0.184	243.9	239.6	—
	0.5213	25.2	0.610	243.9	256.7	—
	0.1057	25.2	0.135	243.9	235.2	—

Dichte-Bestimmung.

Dichlor-dioxyan wurde am Destillations-Rechen in eine Kugel destilliert, mit einem Capillar-Ansatz von 1 mm lichter Weite. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen der Kugel in einem Bad von + 20.0° wurde an der Stelle des Meniscus ein Strich mit dem Glasmesser angebracht, die Kugel ca. 2 cm über der Marke abgeschnitten und sogleich in einem gut schließenden Wägegias gewogen. Nach der Entfernung des Dichlor-dioxyans aus der Kugel wurde ihr Volumen bis zur Marke durch Wägung mit Wasser von 20.0° bestimmt.

(ClNCO) ₂ .	Gewogen	1.3078 g.
Wasser.	Gewogen	0.7963 g.
d Wasser	20°	0.9982.

$$(\text{ClNCO})_2 \cdot d^{20} = \frac{1.3078 \times 0.9982}{0.7963} = 1.639$$

¹⁵⁾ vergl. die auf S. 2544 folgende Arbeit über Jod-oxyan.

¹⁶⁾ Die früheren, auf POCl₃ (K₁₀₀ = 75.7) umgerechneten Werte.

Darstellung und Analyse von *N^w*-Dichlor-allophansäure-äthylester.

In ein gewogenes Destillationsgefäß wurden 5–10 g Dichlor-dioxycyan und nach der erneuten Wägung ca. 30 ccm Äthylchlorid kondensiert. Nun konnte pro Molekül Dichlor-dioxycyan ein Molekül Äthylalkohol zuzugedestilliert werden, z. B. in einem Versuch für 8.10 g Dichlor-dioxycyan 3.05 ccm absol. Alkohol. Die beträchtliche Erwärmung beim Vermischen mit Alkohol ließ erkennen, daß die Reaktion schon bei -80° stattfindet.

Die viscosa Lösung neigt sehr zur Übersättigung und bleibt oft mehrere Tage klar. In späteren Präparationen konnte die Krystallisation durch Impfen herbeigeführt werden. *N*-Dichlor-allophansäure-äthylester scheidet sich meist in warzigen, schlecht ausgebildeten Drusen an der Glaswand ab; er wurde genau wie Dibrom-dioxycyan unter Feuchtigkeits-Ausschuß umkrystallisiert und bei -80° aufbewahrt.

Beim Versuch, den Ester in die Schmelzpunkts-Röhrchen zu füllen, erhielt man trotz großer Vorsicht beim Festdrücken mit einem Glasstäbchen immer nur Flüssigkeit. Es wurde deshalb eine größere Portion von ca. 1 g unter Ausschluß von Feuchtigkeit abgefüllt und diese im geschlossenen Rohr erwärmt. Der Ester schmilzt dann bei $41-42^{\circ}$ zunächst vollständig zu einer hellgelben Flüssigkeit, wandelt sich aber hierauf langsam ohne Gasentwicklung in eine weiße, krystallisierte Substanz von höherem Schmelzpunkt um, so daß beim Abkühlen und Wiederanwärmen nurmehr teilweise Schmelzung eintritt. Durch längeres Stehen in einem Bad von 50° kann die Umwandlung vervollständigt werden. Der Schmelzpunkt liegt dann bei $126-128^{\circ}$. Auf die Elementaranalyse des Dichlor-allophansäure-äthylesters mußte wegen der Zersetzlichkeit der Substanz verzichtet werden. Feststellung von Oxydations- und Chlor-Wert und die quantitative Überführbarkeit in Allophansäure-äthylester gaben genügend Sicherheit für die Konstitution und Reinheit des neuen Körpers.

0.5033 g Sbst. verbrauchten 99.91 ccm n_{10} - Na_2SO_3 . Ber. 100.16.

0.5033 g Sbst. verbrauchten 50.18 ccm n_{10} - AgNO_3 . Ber. 50.08.

$\text{Cl}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$. Chlor-Wert: Oxydations-Wert = 1.00 : 1.99.

N^w-Monochlor-allophansäure-äthylester aus Dichlor-dioxycyan.

Zur Gewinnung des Esters aus Dichlor-dioxycyan wurde experimentell in der gleichen Weise verfahren wie bei der Darstellung von Dichlor-allophansäure-äthylester aus Dichlor-dioxycyan, nur daß die doppelte Menge Alkohol zugegeben wurde. Es erfolgte zunächst die starke Wärme-Entwicklung, die mit der Anlagerung von Alkohol an die C:N-Gruppe verbunden ist. Die Lösung wurde sodann auf Zimmer-Temperatur angewärmt. Im Laufe eines Tages krystallisierten langsam die feinen Nadeln des Monochlor-allophansäure-äthylesters aus. Sie wurden mit Äthylchlorid gewaschen und trocken gesaugt. Schmp. 148° . Bei einmaligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff änderte sich der Schmp. nicht.

0.2000 g Sbst.verbrauchten 24.22 ccm n_{10} - Na_2SO_3 . Ber. 24.02 ccm.

0.2000 g Sbst. verbrauchten 12.17 ccm n_{10} - AgNO_3 . Ber. 12.01 ccm.

$\text{Cl}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$. Chlor-Wert: Oxydations-Wert = 1.00 : 1.99.

Allophansäure-ester, der sich wegen seiner geringeren Löslichkeit beim Auswaschen hätte anzeigen und anreichern müssen, war also nicht entstanden.

¹⁷⁾ B. 62, 2267 [1929].

N^w-Monochlor-allophansäure-äthylester aus *N^w*-Dichlor-allophansäure-äthylester.

Dichlor-allophansäure-äthylester wurde unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln in ein Destillations-Gefäß eingewogen, durch Kühlen Tetrachlorkohlenstoff darauf kondensiert und dann die äquivalente Menge absol. Alkohol zugegeben. Am nächsten Morgen konnten Lösungsmittel und die Zersetzungsprodukte des Äthyl-hypochlorits von den bei Zimmer-Temperatur ausgeschiedenen Krystallen im Vakuum abdestilliert, der weiße Rückstand bei 50° im Vakuum konstant getrocknet und dann gewogen werden.

Angew. 0.9145 g Sbst. und 0.266 ccm absol. Alkohol.

Erhalt. 0.7500 g Rückstand, Schmp. 145°. Ber. 0.7577 g.

Nach 2-maligem Auswaschen mit wenig Tetrachlorkohlenstoff verschwand der ester-artige Geruch. Schmp. 147°.

Titration.

0.0617 g Sbst.: 7.36 ccm $n/_{10}$ -Na₂SO₃. Ber. 7.41 ccm.

0.0617 g Sbst.: 3.70 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃. Ber. 3.70 ccm.

Cl.NH.CO. NH.CO.OC₂H₅. Chlor-Wert: Oxydations-Wert = 1.00: 1.99.

Die Substanz war demnach ebenfalls frei von Allophansäure-äthylester.

Allophansäure-äthylester aus Dichlor-dioxycyan, aus *N^w*-Dichlor- und aus *N^w*-Monochlor-allophansäure-äthylester.

Da die Umwandlung des Dichlor-dioxycyans und der beiden *N*-Chlor-allophansäure-ester in Allophansäure-ester in erster Linie als Beweis für die Konstitution und Einheitlichkeit der drei Chlor-Körper dienen sollte, wurde bei diesen Versuchen besonderer Wert auf die quantitative Überführbarkeit gelegt.

Zu Proben der drei Körper wurde in einem Destillations-Gefäß zuerst etwas Tetrachlorkohlenstoff und dann überschüssiger Alkohol destilliert. Bei Dichlor-dioxycyan blieb die Lösung wegen der größeren Reaktionswärme zunächst 1 Stde. unter Eiskühlung stehen. Nach einem Tage wurden Tetrachlorkohlenstoff und die Zersetzungsprodukte des Äthyl-hypochlorits langsam bei 50° abgedunstet und die Rückstände dann nochmal mit einigen ccm Alkohol abgedampft. Der entstandene Allophansäure-äthylester wurde mit wenig Tetrachlorkohlenstoff ausgewaschen und bei 80° getrocknet.

0.5704 g Dichlor-dioxycyan: 0.4644 g Allophansäure-äthylester. Ber. 0.4862 g. Schmp. 191°.

0.6229 g Dichlor-allophansäure-äthylester: 0.4082 g Allophansäure-äthylester. Ber. 0.4082 g. Schmp. 191°.

0.4593 g Monochlor-allophansäure-äthylester: 0.3578 g Allophansäure-äthylester. Ber. 0.3642 g. Schmp. 191°.

Alle 3 Proben Allophansäure-äthylester gaben beim Behandeln mit Kaliumjodid-Lösung keine Spur von Jod-Ausscheidung.

N^w-Chlor-allophansäure-chlorid aus Dichlor-dioxycyan.

In eine Dichlor-dioxycyan-Lösung in Äthylchlorid von bekanntem Gehalt, die sich in einem Filtergefäß mit aufgeschliffenem Waschflaschen-Kopf befand, wurde langsam bei -80° sorgfältig getrockneter Chlorwasserstoff

eingeleitet. Die Lösung schied bald einen flockigen, weißen Niederschlag aus und erhielt durch das gebildete Chlor stark gelbe Farbe. Als keine weitere Fällung mehr eintrat, wurde die Flüssigkeit abgesaugt, der Niederschlag 2-mal mit Äthylchlorid ausgewaschen und dann trocken gesaugt.

Zur Bestimmung von Oxydations- und Chlor-Wert durch Titration mit Sulfit- und Silber-Lösung wurde, da beim direkten Eintragen von Chlor-allophansäure-chlorid in Kaliumjodid-Lösung wegen der heftigen Reaktion Verluste durch Versprühen eintraten, die Substanz in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und erst dann die saure Kaliumjodid-Lösung zugefügt.

0.4487 g Sbst.: 56.18 ccm n_{10} - Na_2SO_3 . } Ber. 57.17 ccm.
 0.4487 g Sbst.: 56.38 ccm n_{10} - AgNO_3 . }

Cl.NH.CO.NH.CO.Cl. Chlor-Wert: Oxydations-Wert = 1.00 : 0.99.

Allophansäure-ester aus N^w -Chlor-allophansäure-chlorid.

Da die Reaktion mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig verläuft, wurden in einem Destillationsgefäß zu Chlor-allophansäure-chlorid bei -20° zuerst etwas Tetrachlorkohlenstoff und dann überschüssiger Alkohol destilliert. Im übrigen wurde wie bei der ähnlichen Reaktion von Dichlor-dioxycyan verfahren.

0.8504 g Sbst.: 0.7016 g Allophansäure-ester. Ber. 0.7156 g. Schmp. 190° .

Allophansäure-chlorid aus Dichlor-dioxycyan.

Bei den ersten Versuchen zur Darstellung von Chlor-allophansäure-chlorid, in denen der Chlorwasserstoff bei Zimmer-Temperatur in eine Dichlor-dioxycyan-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung eingeleitet wurde, konnte beobachtet werden, daß nach Beendigung der Chlor-allophansäure-chlorid-Fällung, die klare überstehende Lösung sich nach kurzer Zeit trübte und nochmals etwas weißen Niederschlag ausschied. Das isolierte Chlor-allophansäure-chlorid zeigte dann ein zu großes Verhältnis von Chlor- zu Oxydations-Wert. Es enthielt Allophansäure-chlorid. Diese weitere Einwirkung von überschüssigem Chlorwasserstoff beginnt zwar bei gewöhnlicher Temperatur schon bald, verläuft aber sehr langsam. Erst durch 3-tägige Berührung einer Chlor-allophansäure-chlorid-Suspension in Tetrachlorkohlenstoff mit Chlorwasserstoff konnte einigermaßen reines Allophansäure-chlorid erhalten werden. Ein geringer Oxydationswert war auch dann noch in dem wie oben abfiltrierten und ausgewaschenen Chlorid vorhanden. Vielleicht handelt es sich hier auch um ein Gleichgewicht zwischen Chlor-allophansäure-chlorid und Chlorwasserstoff einerseits, Allophansäure-chlorid andererseits.

Titration von Allophansäure-chlorid wie bei Chlor-allophansäure-chlorid. 0.1649 g Sbst.: 0.50 ccm n_{10} - Na_2SO_3 . Ber. 0.00 ccm.

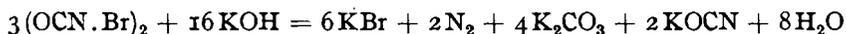
0.1649 g Sbst.: 13.40 ccm n_{10} - AgNO_3 . Ber. 13.46 ccm.

Das erhaltene Allophansäure-chlorid, stellte, wie beschrieben¹⁸⁾, ein weißes Pulver dar, das an feuchter Luft Salzsäure entwickelt und mit Wasser sich heftig zersetzt zu Harnstoff, Salzsäure und Kohlensäure.

¹⁸⁾ Chinin-Fabrik Zimmer & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 238961; C. 1911, II 1285; Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 10, 109.

Nachtrag zur Verseifung des Dibrom-dioxycyan mit Lauge.

Zum Nachweis des Kaliumcyanats bei der Zersetzung von Dibrom-dioxycyan¹⁹⁾ durch Lauge:



wurde abgewogenes Dibrom-dioxycyan rasch mit wenig Äther von 0° aufgenommen und die Lösung sogleich mit eisgekühlter $n_{/1}$ -KOH geschüttelt. Es erfolgte sogleich Gelbfärbung durch Hypobromit, aber nach wenigen Minuten war die Lösung entfärbt und enthielt, wie ein Sonderversuch mit Neßler-Reagens zeigte, keine Spur Ammoniak. Mittels Calciumnitrats wurde aus der Lösung das entstehende Carbonat gefällt und das Filtrat hiervon bei 0° mit $n_{/1}$ -H₂SO₄ und Phenol-phthalein neutralisiert. Aus dieser noch Brom- und Cyanat-Ion enthaltenden Lösung wurde unter potentiometrischer Kontrolle mit $n_{/10}$ -AgNO₃ Silberbromid gefällt und ein Überschuß von ca. 1 ccm $n_{/10}$ -AgNO₃ deshalb weiter hinzugegeben, weil der Potentialsprung infolge der naheliegenden Löslichkeit von Silberbromid und Silbercyanat Präzision vermissen ließ. Im Filtrat vom Silberbromid wurde Cyanat-Ion mit überschüssigem $n_{/10}$ -AgNO₃ gefällt, filtriert und gewogen. Die zur Ausfällung benötigte Silbermenge ergibt sich durch Rücktitration des Silber-Überschusses im Filtrat.

Angewandt: 0.3633 g (OCNBr)₂ = 29.79 $m_{/10}$ -Mole. Gefunden: 0.0865 g AgNCO, zu dessen Ausfällung verbraucht: 5.82 ccm $n_{/10}$ -AgNO₃ = % Silbergehalt: 72.6. Ber. 72.0.

Daß statt der beim quantitativen Verlauf zu erwartenden 9.93 nur 5.82 $m_{/10}$ -Mol AgNCO gefunden wurden, ist auf Rechnung des Überschusses bei der Silberbromid-Fällung und der Verluste bei dem noch immer hinreichend umständlichen Analysengang zu setzen. Der Silber-Niederschlag löste sich in verd. Schwefelsäure restlos unter Gasentwicklung und Cyansäure-Geruch; ein anderer Teil wurde in 1 Jod-2-carbamidocyclohexan vom Schmp. 154° übergeführt.

391. Lothar Birckenbach und Martin Linhard: Über Pseudohalogene, XI.: Über Jod-oxycyan, Dijod-dioxycyan und Trijod-cyanursäure.

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

(Eingegangen am 18. August 1930.)

Die Untersuchungen der Umsetzungen von Silbercyanat mit Halogenen wurden begonnen mit Jod in ätherischer Lösung. Bei der genügend groß befundenen Reaktionsgeschwindigkeit schien die Gefahr der Bildung von Nebenprodukten durch Angriff des Lösungsmittels bei diesem am wenigsten aggressiven Halogen am geringsten. Allein es zeigte sich, daß den ausgeführten Titrationen nach mit großer Wahrscheinlichkeit zunächst Jod-oxycyan entsteht, daß dieses aber schwer zu isolieren ist, weil es einerseits auf Äther von gewöhnlicher Temperatur einwirkt; andererseits leicht in zwei weitere, noch recht wenig beständige Körper von gleicher empirischer Zusammensetzung (OCNJ) übergeht. Demgegenüber führten Versuche mit Brom¹⁾ in Äthylchlorid rasch zur Isolierung einer kristallisierten, analysenreinen Substanz. Nachdem deren Untersuchung ihre Erkennung als

¹⁹⁾ s. S. 2530.

¹⁾ Birckenbach u. Linhard, B. 62, 2261 [1929].