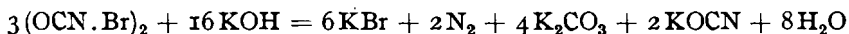


Nachtrag zur Verseifung des Dibrom-dioxycyan mit Lauge.

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].

Dibrom-dioxycyan und ihre Umwandlung in Tribrom-cyanursäure bei höherer Temperatur, ferner die anschließende Untersuchung mit Chlor²⁾ Analoges für Dichlor-dioxycyan und Trichlor-cyanursäure ergeben hatte, konnte mit den erworbenen Erfahrungen die Aufklärung der früher undurchsichtigen Verhältnisse bei der Reaktion von Silbercyanat mit Jod wieder in Angriff genommen werden.

Das nach der Reaktion: $\text{AgNCO} + \text{J}_2 = \text{AgJ} + \text{J.NCO}$ aufgefundenene monomere Jod-oxycyan³⁾, dessen Analogon bei den anderen Halogenen, trotz gleicher Arbeitsweise, bislang nicht erfaßt werden konnte, ist ein echtes Mischhalogen vom Außen-elektronen-Typus $(8n_1 - 1) + (8n_2 - 1)$, wobei n eine ganze Zahl ist. Seine praktische Bedeutung liegt darin, daß es sich leicht an ungesättigte Verbindungen anlagert und so die Synthese einer großen Reihe von Verbindungen vielversprechend ermöglicht⁴⁾. Über solche in einer Reaktion erhaltenen Produkte der Jodierung und Oxycyanierung, sowie einige Weiterverarbeitungen derselben wird demnächst eine gesonderte Mitteilung erfolgen.

Darstellung⁴⁾ und Eigenschaften des Jod-oxycyans, Dijod-dioxycyans und der Trijod-cyanursäure.

Jod-oxycyan: Silbercyanat (im Überschuß) in Äther aufgeschwemmt, verbraucht Jod augenblicklich unter Bildung einer farblosen Lösung von Jod-oxycyan, deren Oxydations-Titer bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher am Tageslicht, abnimmt; bei Temperaturen unter -20° und im Dunkeln ist sie dagegen wochenlang titer-beständig. Dieser Umsatz spielt sich unter Verwendung stöchiometrischer Mengen von Cyanat und Jod nicht vollständig nach obiger Gleichung ab, wenn auch der Endzustand stark auf der Jod-oxycyan-Seite liegt, denn selbst bei langem Stehen und guter Durchmischung bewahrt die Lösung die tiefe Jod-Farbe. Daher kann aus diesem Prozeß das freie Oxycyan $(\text{OCN})_2$ nicht hervorgehen. Der quantitative Umsatz kann indessen erzielt werden bei Gegenwart eines gegen Jod indifferenten, Jod-oxycyan aber bindenden Acceptors wie beispielsweise Cyclohexen⁵⁾. Hinsichtlich der Verwendung anderer Lösungsmittel als Äther wurde festgestellt, daß solche, die Jod mit violetter Farbe lösen, wie Tetrachlorkohlenstoff, Äthylchlorid, Benzol, Ligroin, keinen oder einen nur unbedeutenden Umsatz zulassen, aber durch Zusatz einer geringen Menge Äther oder noch besser Methyl- oder Äthylalkohol ihn liefern. Offenbar bedarf es für die Erzielung der Reaktion der Auflockerung des Jod-Moleküls⁶⁾ durch die mit brauner Farbe lösenden Mittel. Alkohol, in bezug auf rasche und vollständige Reaktion dem Äther überlegen, ist für die Präparation der Jod-oxycyan-Lösung ungeeignet, da er mit dieser rasch weiter

²⁾ Birckenbach u. Linhard, B. **63**, 2528 [1930].

³⁾ Wenn aus Silbercyanat und Jod in der Kälte, bei -80° , in milder Reaktion, bei der eine Atom-Verlagerung zwar möglich, aber nicht gerade wahrscheinlich ist, primär J.NCO entsteht und die Haftstelle des Jods unzweifelbar der Stickstoff ist, kann rückschließend für das Silber des Silbersalzes der gleiche Ort und somit die Ketoimid-Formel für Ag.NCO angenommen werden. ⁴⁾ zum Patent angemeldet.

⁵⁾ Näheres in der späteren Mitteilung über die Anlagerung von Jod-oxycyan an ungesättigte Verbindungen.

⁶⁾ vergl. Feigl u. Chargaff, Monatsh. Chem. **49**, 417 [1928]; Feigl u. Bondi, Monatsh. Chem. **53/54**, 508 [1929].

reagiert. So wurde schließlich doch zum Äther gegriffen und derart verfahren, daß ungefähr gleiche Gewichtsteile Silbercyanat, Jod und Äther zusammengegeben und Temperaturen über -20° streng vermieden wurden. In einem Gang ließen sich auf diese Weise ca. 100 ccm einer etwa 2-n. ätherischen Jod-oxycyan-Lösung erreichen, mit einer auf Jod berechneten Ausbeute von 95%.

Aus einer solchen Lösung kann der Äther bei -30° so weit abdestilliert werden, daß dann das gelöste Jod bei nachträglicher starker Kühlung fast vollständig auskrystallisiert. Das so gewonnene, noch etwas äther-haltige Jod-oxycyan stellt ein schweres, klares, hellbraunes Öl dar, von stechendem, an Cyansäure erinnerndem Geruch und mischt sich mit Äther, Schwefelkohlenstoff, Äthylchlorid selbst noch bei -80° , krystallisiert aber, auch bei längerem Stehen, nicht bei dieser Temperatur. Bei guter Kühlung, Licht- und Feuchtigkeits-Ausschluß ist es haltbar. Vollkommen reines Jod-oxycyan ist, infolge der Schwierigkeit der Verdrängung der letzten Äther-Anteile, noch nicht mit aller Sicherheit präpariert; es dürfte aller Voraussicht nach farblos oder zumindest nur wenig gefärbt sein, da das Dijod-dioxycyan orangefarbig und ein bei der Alkoholyse von Dijod-dioxycyan erhaltenes Zwischenprodukt, das mit großer Wahrscheinlichkeit als *N*-Monojod-allophansäure-ester anzusprechen ist, farblos ist. Die dunkle Färbung des Jod-oxycyan-Präparates ist verursacht durch geringe Mengen Jod, was auch aus der Tatsache hervorgeht, daß sie im Farbton unverändert bleibt, wenn Jod-oxycyan an ungesättigte Stoffe zu farblosen Verbindungen angelagert wird. Für die Untersuchung des Verhaltens von Jod-oxycyan kam in der Regel eine durch Äther oder Äthylchlorid verdünnte, ca. 2-n. Lösung zur Verwendung, deren Verhältnis von Jod- zu Oxydations-Wert innerhalb der Fehlergrenzen genau 1 : 2 gefunden wurde.

Dijod-dioxycyan: Versucht man, aus dem braunen Öl von Jod-oxycyan die allerletzten Anteile Äther im Vakuum bei -30° in eine auf -80° gekühlte Vorlage abzudestillieren, so beginnt, während noch geringe Mengen Äther kondensiert werden, die Abscheidung eines gelben, festen Körpers, des Dijod-dioxycyans, das meist auch schon etwas Trijod-cyanursäure enthält. Bei Zimmer-Temperatur erfolgt diese Polymerisation heftig, und sie kann bei größeren Quantitäten zur Zertrümmerung des Gefäßes führen; bei solch heftig verlaufender Polymerisation bildet sich dann hauptsächlich Trijod-cyanursäure und infolge der großen Reaktionswärme auch schon deren Zersetzungsprodukte. Durch Kühlung gelingt die Bereitung von Dijod-dioxycyan, das sich durch Auswaschen mit Äthylchlorid bei -80° von anhaftendem Jod-oxycyan befreien läßt. Es bietet sich als schweres, orangefarbiges Pulver dar, das im Temperatur-Intervall von -20° bis -80° in kleinen Anteilen aus Äthylchlorid umkrystallisiert werden konnte: aus 100 ccm Äthylchlorid 100–200 mg Dijod-dioxycyan. Sie fielen aber, auch bei ganz langsamem Abkühlen, in so feiner Verteilung aus, daß kristalline Struktur, wenigstens mit bloßem Auge, nicht erkennbar war. Dijod-dioxycyan, wie die analogen Chlor- und Brom-Produkte aufzufassen als *N*-Dijod-*N'*-carbonyl-harnstoff ($J_2N.CO.N:CO$), ist wegen der Bindung der zwei großen Jodatome an ein Stickstoffatom sehr unbeständig, wie allgemein die Stabilität der Dihalogen-dioxycyane mit Zunahme des Atomradius und Atomgewichts vom Chlor zum Jod abnimmt. Es polymerisiert sich häufig schon beim Trockensaugen im Vakuum spontan unter starker

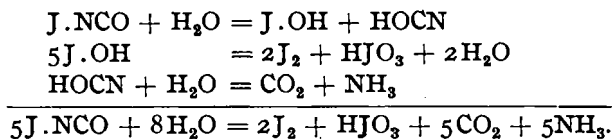
Wärme-Entwicklung, ja teilweise weitergehender Zersetzung, zu Trijod-cyanursäure, die mit ihrer einfachen J-N-Bindung wiederum einen beständigeren Bau besitzt. Auch ätherische Lösungen trüben sich bei längerem Stehen bei -80° . Die trockene Substanz reagiert unter Zischen mit Wasser, aufgetropfter Methylalkohol entzündet; ein Häufchen, an die Luft gebracht, färbt sich dunkel und verpufft nach wenigen Augenblicken unter Ausstoßung einer Joddampf-Wolke, da die Reaktionswärme der Hydrolyse die Polymerisation auslöst. Dijod-dioxycyan, das in Äthylchlorid sehr wenig löslich ist, löst sich gut in Äther und kann auf Grund dieser Eigenschaft sehr weitgehend von Trijod-cyanursäure getrennt werden, die ihrerseits nur geringe Löslichkeit in Äther — ca. 0.05- bis 0.1-n. — besitzt.

Trijod-cyanursäure ist das Endprodukt der Polymerisation des Jod-oxycyans. Sie wird in gleicher Weise aus Jod-oxycyan wie aus Dijod-dioxycyan durch vorsichtige Polymerisation unter Kühlung erhalten. Im Habitus sehr ähnlich dem Dijod-dioxycyan, stellt sie ein schweres, orangefarbiges Pulver dar, das in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Tetrachlorkohlenstoff, Äthylchlorid, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, sehr schwer oder unlöslich ist. In Äther ist die Löslichkeit, wie bereits erwähnt, recht gering, größer in Aceton, Dioxan und Alkohol; doch tritt in den drei letztgenannten auch bei -80° mehr oder minder schnell Zersetzung ein. An der feuchten Luft färbt sich das Pulver infolge Hydrolyse bald dunkler, und auch selbst beim Aufbewahren im Exsiccator erfolgt Zersetzung, wie schon nach einem Tage an der Bildung von Jod-Kryställchen zu sehen ist.

Reaktionen des Jod-oxycyans, Dijod-dioxycyans und der Trijod-cyanursäure.

Jod-oxycyan: Die Reaktionen in wäßriger Lösung zeigen im Vergleich mit denen der dimeren Brom- und Chlor-Verbindungen ein wesentlich einfacheres Bild, weil sekundäre Einwirkungen der unterhalogenigen Säure oder der Hypohalogenite auf die Cyanursäure bzw. deren Zerfallsprodukte meist nicht auftreten, infolge der geringeren Oxydationswirkung der unterjodigen Säure gegenüber den Hyposäuren der anderen Halogene.

Die Hydrolyse in verd.-schwefelsaurer Lösung verläuft nach den Reaktionsfolgen:

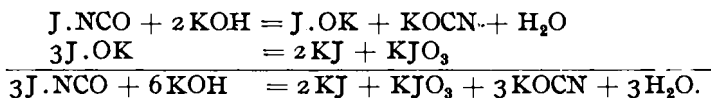


Das Ammoniak wird in der sauren Lösung natürlich gebunden. Die vollständige Zersetzung findet nicht momentan statt, verläuft aber erheblich rascher als die entsprechende Reaktion von Dibrom-dioxycyan; nach 2 Stdn. ist sie bei Zimmer-Temperatur beendet.

Die Umsetzung mit Wasser allein ist weniger einheitlich. Durch teilweise Einwirkung von unterjodiger Säure oder von Jod auf Ammoniak

entstehen erhebliche Mengen von Jodstickstoff⁷⁾. Zusatz überschüssiger Schwefelsäure und sofortiges Schütteln läßt jedoch das Eintreten dieser Nebenreaktion fast ganz vermeiden, und die analytische Bestimmung von Jod, Jodat und Ammoniak ergibt dann der Gleichung entsprechende Werte.

In alkalischer Lösung ist der Zerfall analog:



Die zunächst durch Hypojodit gelbgefärbte Reaktionslösung blaßt rasch ab, und die hierauf ausgeführte Bestimmung der verbrauchten Lauge, wie des entstandenen Jodids, Jodats und Cyanats erweist den gleichungs-gemäßen Verlauf.

Der hydrolytischen Abspaltung von unterjodiger Säure entsprechend, setzt ein Molekül Jod-oxycyan aus saurer Kaliumjodid-Lösung 2 Atome Jod in Freiheit. Da diese Reaktion quantitativ und im Gegensatz zur Hydrolyse momentan verläuft, wurde sie, wie ehemals bei den dimeren Oxycyan-Verbindungen, zur Reinheits-Bestimmung in Kombination mit der durch schweflige Säure vollständig erfolgenden Reduktion des Jod-oxycyans zu Cyansäure und Jodwasserstoff verwendet.

Alle diese Reaktionen charakterisiert der elektrochemische Gegensatz des Mischhalogens: der negative Cyansäure-Rest und das positivere Jod in Übereinstimmung mit den Stellungen in der Spannungsreihe⁸⁾. Bei Reaktionen in hydrolysierender Lösung mit Elektrolyten erfolgt demzufolge der Umsatz derart, daß freie Cyanursäure bzw. Metallcyanat entsteht, während sich Jod dem negativeren Ion des Reagens anschließt. Um bei einer solchen Reaktion die Cyansäure quantitativ zu erfassen, wurde jene mit neutraler Kaliumjodid-Lösung untersucht. Sie bot wegen der dauernd neutralen Reaktion der Lösung während des Umsatzes am meisten Aussicht auf Erhaltung der leicht zersetzlichen Cyansäure. Nun werden zwar bei dieser Umsetzung nach der Gleichung: $\text{J.NCO} + \text{KJ} = \text{J}_2 + \text{KOCN}$ in Abwesenheit von Säuren leicht zu kleine Oxydations-Werte erhalten, was Nebenreaktionen andeutet. Diese lassen sich nach den bei der Hydrolyse mit Wasser gemachten Erfahrungen voraussehen. Die Aufspaltung des Jod-oxycyans durch Wasser liefert Cyansäure, die weiterhin in Kohlendioxyd und Ammoniak zerfällt, und in unterjodige Säure. Dadurch sind ja die Bedingungen zur Entstehung von Jodstickstoff gegeben, dessen teilweiser Zerfall in Stickstoff und elementares Jod den verringerten Oxydations-Wert herbeiführt. Diese Fehler ließen sich durch sofortige innige Vermischung von Jod-oxycyan- und Kaliumjodid-Lösung auf ein Minimum herabdrücken.

⁷⁾ Aus demselben Grunde verknistern Tropfen ätherischer Jod-oxycyan-Lösung an der feuchten Luft nach kurzer Zeit, und zwar ohne Berührung. Auch der aus ätherischer Jod-oxycyan-Lösung nach Zusatz von wenig Wasser bei -20° im Laufe eines Tages ausgeschiedene, schwarze, flockige Körper explodierte in der Flüssigkeit bei geringer Erschütterung. Es handelt sich also um den mehrfach untersuchten, noch nicht restlos aufgeklärten hochexplosiven Jodstickstoff, der aus festem Jod und Ammoniak erhalten wird und von Raschig (A. 220, 212 [1885]) als in allen seinen Eigenschaften vom gewöhnlichen Jodstickstoff durchaus verschieden beschrieben wird.

⁸⁾ B. 58, 787 [1925].

Der erreichte Oxydations-Wert betrug z. B. in einem solchen Falle 98%, die Menge des als Silbersalz gefällten Cyanats 95% des nach obiger Gleichung zu erwartenden. Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, daß bei vollständigem Ausschluß der bezeichneten Nebenreaktion auch der Oxycyan-Rest quantitativ als Cyanat erfaßt werden kann.

Jod-oxycyan reagiert mit Alkoholen unter Bildung von Alkylhypojodit und Carbaminsäure-estern nach: $\text{OCN.J} + 2\text{R.OH} = \text{R.OJ} + \text{H}_2\text{N.CO.OR}$ und unterscheidet sich hierdurch deutlich von den Dihalogendioxycyanen, die bei dieser Reaktion zwar ebenfalls Alkylhypojodit, daneben aber Allophanensäure-ester liefern.

Bei anfänglichen Versuchen des Silbercyanat-Umsatzes in Äthylchlorid unter Zusatz von Methanol wurde beim Abkühlen der bei -30° gestandenen Reaktionslösung die Ausscheidung einer, soweit dies in der orangefarbenen Lösung festzustellen war, farblosen oder hellgelb gefärbten Verbindung beobachtet. Diese löst sich bei -80° spielend in Äther und kann daraus mit Benzin wieder gefällt werden. In Äthylchlorid ist die Löslichkeit bei -30° mäßig, bei -20° groß, so daß sie hierin im genannten Temperatur-Bereich umgefällt werden kann. Sie scheidet sich beim Abkühlen meist zuerst als Öl ab, das in Äther-Kohlensäure wie eine Gallerte erstarrt. Bei sehr langsamem Kühlen konnte sie in schönen Krystalldrusen erhalten werden. Alle Bemühungen der Isolierung mißlangen, da sie sich beim Anwärmen auf Zimmer-Temperatur regelmäßig rasch unter Jod-Ausscheidung zersetzte. Die Bildungsweise und die Tatsache, daß aus ihrer Lösung in Methylalkohol Urethylan gewonnen werden konnte, berechtigten zu dem Schluß, daß es sich bei dem labilen Körper um *N*-Jod-urethylan, J.HN.CO.OCH_3 , handelt.

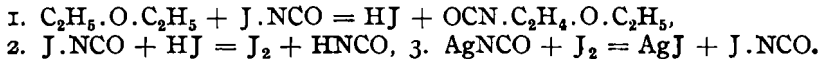
Die Reaktion des Jod-oxycyans mit Alkohol verläuft demnach in Stufen analog jener des Dibrom- und Dichlor-dioxycyans: zunächst wird wie dort ein Molekül Alkohol an die C : N-Doppelbindung angelagert, und erst bei höherer Temperatur ersetzt ein zweites Molekül Alkohol das an Stickstoff gebundene Jod des Jod-carbaminsäure-esters durch Wasserstoff. Die Jodurethan-Bildung setzt schon rasch bei -80° ein, wie daraus erhellt, daß der Titer einer ätherischen Jod-oxycyan-Lösung nach Zusatz von Alkohol nicht mehr wie ohne diesen beim Einleiten von Äthylen vermindert wird.

Der Befund, daß Dibrom- und Dichlor-dioxycyan bei der Alkoholyse quantitativ Alkyl-allophanat, Jod-oxycyan dagegen Alkyl-carbamat ohne Spuren von Allophanat liefert, beweist übrigens streng die Eindeutigkeit der Konstitutions-Bestimmung mittels dieser Methode. Würde es sich um teilweise Umwandlung von fertig gebildetem Allophanensäure-ester in Carbaminsäure-ester handeln, wie sie bei höherer Temperatur tatsächlich ausgeführt worden ist⁹⁾ oder umgekehrt, so wäre nicht einzusehen, daß bei ähnlichen Versuchs-Bedingungen einmal nur Allophanat, das andere Mal nur Urethan entstehen sollte.

Jod-oxycyan substituiert Äther von gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Äther-isocyanat und Jodwasserstoff. Dieser liefert mit weiterem Jod-oxycyan sofort Jod und Cyansäure. Sehr schön läßt sich dieser Vorgang zeigen, wenn man eine verdünnte, farblose, ätherische Jod-oxycyan-Lösung, die als Bodenkörper überschüssiges Silbercyanat enthält, in direktes Sonnenlicht stellt. Nach wenigen Minuten ist sie tief jodfarben, wobei der

⁹⁾ Davis u. Blanchard, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1808 [1929].

Jod-Wert der Lösung sich nicht ändert, der Oxydations-Wert aber auf die Hälfte sinkt und dem Jod-Wert gleich wird, die Lösung also nurmehr elementares Jod enthält und den charakteristischen Geruch der niedrigeren Isocyanate aufweist. Beim Durchschütteln mit dem am Boden liegenden Silbercyanat entsteht unter Entfärbung der Lösung wiederum Jod-oxycyan, und nun kann dieses Spiel von neuem beginnen, bis schließlich das gesamte Jod als Silberjodid gebunden ist:



Aus einer solchen Lösung lassen sich nach Bindung der Cyansäure durch Magnesiumoxyd unter Zusatz von geglühtem Natriumsulfat zur Aufnahme des Neutralisations-Wassers Äther und Ätherisocyanat im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abdestillieren. Bei folgender Fraktionierung kann nach der Verflüchtigung des Äthers das Äther-isocyanat als leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit erhalten werden, deren Dämpfe stechend riechen und die Augen außerordentlich stark reizen. Sie wurde wegen dieser unangenehmen Eigenschaft sogleich durch Einleiten von Ammoniak in ihre ätherische Lösung in den entsprechenden Harnstoff ($\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$) übergeführt. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung dieses, beim Umkrystallisieren aus Aceton in feinen, farblosen Nadeln erhaltenen Körpers ergeben die zu erwartenden Werte. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure tritt Alkohol als Spaltprodukt auf, beim Erwärmen mit verd. Lauge nitril-artiger Geruch. Die sehr große Löslichkeit in Wasser und Alkohol, die Unlöslichkeit in Chloroform, Äther, Ligroin, Benzol gleicht jener der andern Alkyl-harnstoffe, z. B. des von Knorr und Meyer¹⁰⁾ dargestellten Äther-harnstoffs. Der Schmelzpunkt des letzteren, zu 53–56° für die nicht gereinigte Substanz angegeben, liegt jedoch tiefer als der zu 116° gefundene des aus Jod-oxycyan und Äther dargestellten. Da der von den Autoren beschriebene Körper die Harnstoff-Gruppe nach seiner Entstehungsweise unzweifelhaft in β -Stellung zum Äther-Sauerstoff trägt, ist für das neue Isomere ein α -Kohlenstoffatom als Haftstelle der Harnstoff-Gruppe anzunehmen: $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Dies steht in guter Übereinstimmung damit, daß bei der Substitution von Äther durch Chlor oder Brom immer zuerst ein Wasserstoff am α -Kohlenstoffatom durch Halogen ersetzt wird, eine Reaktion übrigens, die, wie die analoge mit Jod-oxycyan, durch Licht sehr begünstigt wird.

Hier sei noch kurz bemerkt, daß Jod-oxycyan auch in umgekehrter Weise substituierend wirken kann. In einer mehrere Wochen gestandenen Suspension von Silbercyanat in benzolischer Jodlösung konnten ca. 20% des Jods als Jod-benzol aufgefunden werden.

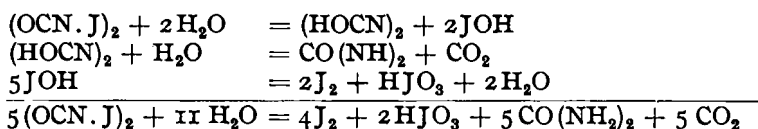
Dijod-dioxycyan konnte außer den kleinen, durch Umkrystallisation aus Äthylchlorid erhaltenen Anteilen nicht in größeren Mengen rein erhalten werden, da sich bis jetzt kein Lösungsmittel fand, das die Reinigung mit größerer Ausbeute ermöglichte. Auch die aus dem Rohprodukt gewonnenen ätherischen Lösungen enthielten Trijod-cyanursäure. Aus diesen Gründen und wegen der großen Zersetzlichkeit der Substanz wurde sie nur so weit charakterisiert, als die Sicherstellung ihrer Existenz es erforderte. Diese ergibt sich eindeutig aus der Reaktion mit Alkohol. Im Gegensatz zum Jod-oxycyan, das

¹⁰⁾ B. 38, 3131 [1905].

hierbei Urethan, frei von Allophanat, liefert, wird Dijod-dioxycyan erwartungsgemäß wie Dibrom- und Dichlor-dioxycyan durch Alkohol in Allophansäure-ester übergeführt: $J_2N.CO.N : C : O + 3 C_2H_5.OH = H_2N.CO.NH.CO.OC_2H_5 + 2 C_2H_5OJ$.

Auch die intermediäre Entstehung von Jod-allophansäure-ester darf, wie S. 2546 näher ausgeführt ist, mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden.

Bei der Hydrolyse in neutraler oder verd.-saurer Lösung liefert Dijod-dioxycyan Jod und Jodsäure, und zwar beträgt das freigesetzte Jod $\frac{1}{5}$ des ursprünglich vorhandenen, wie der korrelativen Zersetzung von primär gebildeter unterjodiger Säure entspricht. Nach der Entfernung des Jods kann mittels Neßlers Reagens nachgewiesen werden, daß die wäßrige Lösung frei von Ammoniak ist, weshalb auch bei der Zersetzung mit Wasser allein, anders als beim Jod-oxycyan, kein Jodstickstoff entsteht. Die Hydrolyse verläuft also in saurer Lösung wie die von Dibrom- oder Dichlor-dioxycyan:



Auch hierin schließt sich Dijod-dioxycyan, wie in seiner Reaktion mit Alkohol, eng den beiden andern Dihalogen-dioxycyanen an, nur fällt die sekundäre Oxydationswirkung der unterhalogenigen Säuren fort. Da dem Körper kaum besondere praktische Bedeutung zukommen dürfte, von seiner eingehenderen Untersuchung auch keine Aufschlüsse zu erwarten waren, unterblieben weitere Feststellungen.

Die Umsetzungen der Trijod-cyanursäure ergeben sich aus ihrer Konstitution als Hypojodit der Cyanursäure. Bei milden Reaktionen in Wasser oder mit leicht Wasserstoff abspaltenden organischen Verbindungen wird durchweg die bei gewöhnlicher Temperatur sehr stabile Cyanursäure erhalten, und das Reagens bestimmt nur das Schicksal des positiven Jods. Dieses liefert mit Wasser allein unterjodige Säure bzw. Jod und Jodat im Verhältnis 4 : 1, in alkalischer Lösung Hypojodit bzw. Jodid und Jodat im Verhältnis 2 : 1, mit Alkohol in der Kälte haltbares Alkylhypo-jodit, das beim Anwärmen auf Zimmer-Temperatur sich zersetzt, wobei vermutlich, je nachdem Alkohol im Überschuß ist oder nicht, Ester oder Aldehyde entstehen und die Hälfte des Hypojodits durch den bei diesen Reaktionen entstehenden Jodwasserstoff in Alkohol übergeführt wird. Im Chlorstrom läßt sich das Jod der Trijod-cyanursäure durch Chlor ersetzen: während Jodtrichlorid absublimiert, entsteht die am charakteristischen Geruch nach unterjodiger Säure erkennliche, gegen hydrolysierende Mittel weit beständigere Trichlor-cyanursäure. Ihr Hydrolysen-Gleichgewicht: $(OCN.Cl)_3 + 3H_2O \rightleftharpoons (OCNH)_3 + 3HOCl$ liegt viel mehr auf der Seite Trichlor-cyanursäure; denn im Gegensatz zu Trijod-cyanursäure, die durch Wasser, wenn auch ohne heftige Erscheinungen, so doch sofort und unter Wärme-Entbindung zersetzt wird, kann jene durch Einleiten von Chlor in die eiskalte Lösung von 1 Mol Cyanursäure und 3 Molen Alkalihydroxyd in erheblicher Reinheit¹¹⁾ dargestellt werden. Da eine Lösung von gleichen Äquivalenten Cyanursäure und Alkali-

¹¹⁾ Chattaway u. Wadmore, Journ. chem. Soc. London 81, 191 [1902].

hydroxyd alkalisch reagiert, beim Einleiten von Chlor also unterchlorige Säure gibt, ist die Darstellung der Trichlor-cyanursäure als eine Reaktion von Cyanursäure und unterchloriger Säure gemäß der Gleichung aufzufassen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Jod-oxycyan.

Es wurde die zur Herstellung von Dibrom-dioxycyan verwendete Apparatur¹²⁾ unverändert benützt.

In das getrocknete Filterrohr R wurden 60 g trocknes Silbercyanat eingewogen, dicht zusammengeschüttelt und mit 60 g fein zerriebenem, trockenem Jod überschichtet. Nach Evakuieren und Kühlen auf -80° wurde durch das Phosphorpenoxyd-Rohr so viel Äther in das Filterrohr kondensiert, daß die Flüssigkeit einige Zentimeter über den festen Stoffen zu stehen kam. Darauf wurde das Filterrohr entfernt und der Inhalt durch Schütteln durchgemischt. Bei -80° erfolgt die Umsetzung nur sehr langsam und dauert einige Tage. Sie wird wesentlich beschleunigt durch Anwärmen auf -30° und ist dann, wenn öfter geschüttelt wird, um neues Jod in Lösung zu bringen, nach etwa einem halben Tag beendet. Der Silber-Niederschlag quillt während der Reaktion sehr voluminös auf und setzt sich schließlich, wenn alles Jod in Lösung gegangen ist, als sehr feines Pulver zu Boden. Die Lösung ist dann noch tief jodfarbig und wird auch bei mehrtägigem Stehen bei -30° nicht heller.

Die beschriebene Schichtung von Cyanat und Jod verbessert die Ausbeute; denn wird auf die vermischten Substanzen Äther destilliert, so bückt infolge der mit den ersten Anteilen Äther sogleich einsetzenden Reaktion und der schlechten Wärme-Ableitung durch das noch trockene Pulver der ganze Rohrinhalt unter Polymerisation zu einer festen, harten Masse zusammen. Bei der geschilderten Arbeitsweise wird das vermieden, der Äther fließt an der Gefäßwand herunter, es geht nur wenig Jod in Lösung, und die Ausbeute steigt.

Nach dem Einfügen des wieder auf -80° abgekühlten Filterrohrs in die Apparatur wurde auf die Reaktionslösung einige Zentimeter hoch Äther kondensiert und diese, wie bei Dibrom-dioxycyan beschrieben, in das ebenfalls auf -80° gekühlte Gefäß K filtriert. Der nachträglich aufdestillierte Äther wusch den Silber-Niederschlag aus.

Die erhaltene Jod-oxycyan-Lösung enthielt noch 2–3 g Jod in Äther gelöst. Um dieses zu entfernen, mußte der Äther möglichst weitgehend entzogen werden. Nach direktem Anschluß von K an den Destillations-Rechen destillierte der Äther bei -30° in gutem Vakuum im Laufe eines Tages in die auf -80° gekühlte Vorlage ab. Bei den vielen ausgeführten Präparationen gelang es schließlich, zu dem Zeitpunkt abzubrechen, in dem fast aller Äther entfernt war, andererseits aber noch keine Polymerisation eingesetzt hatte.

Nach mehrstündigem Stehen bei -80° konnte das klare, evtl. mit Äthylchlorid verdünnte Öl von dem fast quantitativ auskristallisierten Jod abdekantiert werden. Hierzu wurde das Gefäß oben mit einer Schliffkappe verschlossen und durch den seitlichen Schliff mit Hilfe eines leicht nach unten gebogenen Zwischenstückes aus zwei Normalschliffen mit einem gleichen Gefäß verbunden. Beide Gefäße, wie auch das Verbindungsstück wurden während des Dekantierens auf -80° gekühlt. Es trat bei dieser Behandlung nie, auch nicht spurenweise, Polymerisation ein.

Von dem so bereiteten Jod-oxycyan wurden meist sogleich durch Daraufkondensieren von Äther oder Äthylchlorid Verarbeitungs-Lösungen hergestellt und diese bei -80° im Dunkeln aufbewahrt.

¹²⁾ B. 62, 2270 [1929].

Hydrolyse von Jod-oxycyan in saurer Lösung.

2.08 ccm ätherische Jod-oxycyan-Lösung wurden in einem Tropftrichter mit ca. 15 ccm verd. Schwefelsäure zersetzt. Wurde sofort durchgeschüttelt, so daß nirgends Verarmung an Säure eintreten konnte, so war keine Jodstickstoff-Bildung zu bemerken. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Chloroform extrahiert. Hierbei zeigte sich deutlich, daß die Reaktion nicht plötzlich verläuft. Nach $\frac{1}{4}$ Stde. war immer noch Neubildung von Jod zu bemerken. Bei den folgenden Versuchen wurde daher erst 1 Stde. nach der Zersetzung das Jod ausgezogen. Die Lösung blieb dann im Laufe einer weiteren Stunde farblos. Die Chloroform-Auszüge, wie auch die wäßrige Schicht wurden getrennt zu saurer Kaliumjodid-Lösung gegeben und mit $n/_{10}$ -Thiosulfat titriert.

Chloroform-Auszug. Verbraucht: 14.99 ccm $n/_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Wäßrige Schicht. „ : 21.72 ccm $n/_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Gesamt-Oxydations-Wert: 36.72 ccm, ber. 37.36 ccm.

Verhältnis der Oxydations-Werte: $J':\text{JO}_3' = 14.99 : 21.72 = 2.00 : 2.90$. Ber. 2.00 : 3.00.

In einer anderen, ebenso vorbereiteten Probe wurde zur Bestimmung des Ammoniaks die entfärbte wäßrige Schicht mit $n/_{10}$ -Kalilauge und Phenolphthalein genau neutralisiert und unter Zusatz von 5 g Magnesiumoxyd die Hälfte der Flüssigkeit in vorgelegte $n/_{10}$ -Salzsäure destilliert. Die Destillation mit Magnesiumoxyd¹³⁾ wurde gewählt, um sicher zu sein, daß das abdestillierte Ammoniak schon als solches in der Reaktions-Lösung vorhanden und nicht etwa erst durch Alkali aus Aminogruppen freigesetzt worden war.

Vorgelegt: 50.00 ccm $n/_{10}$ -HCl. Verbraucht: 31.60 ccm $n/_{10}$ -KOH.

NH_3 . Gef. $m/_{10}$ Mol. 18.40, ber. 18.68.

Bei der mit Wasser allein vorgenommenen Zersetzung bildeten sich beträchtliche Mengen Jodstickstoff, die kleine Explosionen verursachten und beim Aufnehmen des Jods in Chloroform als darin unlöslich sichtbar waren. Die gefundenen Gesamt-Oxydationswerte waren aus diesem Grunde zu klein. Sie betragen z. B. in einigen Versuchen 31.6, 33.7 statt 37.4. Auch die Ammoniak-Destillationen lieferten zu geringe Werte, z. B. 10.00 $m/_{10}$ -Mol NH_3 statt 18.68 $m/_{10}$ -Mol. Die mit Chloroform ausgeschüttelte wäßrige Schicht gab, zur Trockne verdampft, einen weißen Rückstand, aus dem mit Alkohol Harnstoff und Spuren Biuret extrahiert werden konnten; der dann noch verbleibende, auch in Wasser schwer lösliche Rest bestand aus Ammoniumjodat.

Hydrolyse von Jod-oxycyan in alkalischer Lösung.

2.00 ccm Jod-oxycyan-Lösung wurden mit 6 ccm $n/_{10}$ -Kalilauge in ca. 30 ccm Wasser bei -5° geschüttelt. Die Reaktionslösung färbte sich durch Hypojodit zuerst intensiv gelb, blaßte aber mit dem korrelativen Zerfall desselben in Jodid und Jodat ab und war nach $\frac{1}{2}$ -1 Stde. vollständig farblos. Nach einer weiteren Stunde wurde zuerst direkt in der alkalischen Lösung mit $n/_{10}$ -Silberlösung Jodid bestimmt, dann nach dem Potentialsprung, der das Ende der Silberjodid-Fällung anzeigte, die Lösung mit Schwefelsäure und

¹³⁾ Täufel u. Wagner, Ztschr. angew. Chem. 41, 285 [1928].

schwefliger Säure versetzt und das aus dem Jodat durch Reduktion gebildete Jodid wiederum mit $n/_{10}$ -Silbernitrat potentiometriert.

Verbraucht: 11.63 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ für J'.

„ : 5.71 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ für J' aus JO₃.

Verhältnis: J' : JO₃' = 2.00 : 0.98. Ber. 2.00 : 1.00.

Das Cyanat, an der Gasentwicklung beim Ansäuern und dem auftretenden Cyansäure-Geruch erkennbar, wird also durch Hypojodit im Gegensatz zu Hypobromit nicht angegriffen.

In einem ebenso angesetzten Versuch wurde zur Ermittlung des Laugenverbrauches und zur Fällung des gebildeten Cyanats nach der Abscheidung des Jodids mit $n/_{10}$ -Silbernitrat die überschüssige Lauge bei 0° mit $n/_{10}$ -Schwefelsäure und Phenol-phthalein neutralisiert. Hierauf konnten durch überschüssige $n/_{10}$ -Silbernitrat-Lösung Silberjodat und Silbercyanat abgeschieden werden. Das Gemenge der drei Silbersalze wurde abgesaugt und im Filtrat der Überschuß an Silber durch potentiometrische Titration mit $n/_{10}$ -Kaliumbromid ermittelt.

Angewandt: 23.65 $m/_{10}$ Mol. OCN.J.

Verbraucht für J': 15.75 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ bzw. 15.70 ccm aus 23.65 × 2/3.

Verbraucht für JO₃' + OCN': 31.75 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃.

Davon entfallen auf JO₃': 7.90 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ = Gesamt-Jod (23.65) — Jodid-Jod (15.75).

Verbraucht für OCN': 23.85 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃, ber. 23.65.

Verbraucht: 13.10 ccm $n/_{10}$ -H₂SO₄ zur Rücktitration der Lauge, ber. 12.70 ccm aus zugesetzter Lauge (60.00) — 2 × 23.65, d. h. pro Mol OCN.J werden 2 Äquivalente Lauge verbraucht und ein Äquivalent Cyanat gebildet.

Der geringe Mehrbetrag Cyanat steht mit dem Mehrverbrauch Lauge in direktem Zusammenhang. Das Silbercyanat wurde durch Überführung in 1-Jod-2-carbamidocyclohexan identifiziert.

Bestimmung des Cyanats bei der Reaktion $J.NCO + KJ = J_2 + KO CN$.

In einem Tropftrichter wurden 2 ccm ätherische Jod-oxycyan-Lösung rasch mit einer eisgekühlten, ca. 0.5 g Kaliumjodid enthaltenden Lösung durchgeschüttelt und das Jod mit Chloroform vollständig ausgezogen. In der abgetrennten wäßrigen Schicht konnten Jod- und Oxycyan-Ion mit $n/_{10}$ -Silbernitrat potentiometriert werden. Da Silberjodid bei der Ausfällung in neutraler Lösung und bei Gegenwart weiterer, durch Silber fällbarer Ionen nicht ausflockt, wurde auf eine Trennung der beiden Silbersalze durch Filtration nach Beendigung der Silberjodid-Abscheidung verzichtet, vielmehr das Cyanat nach dem Potentialsprung J'/OCN' durch einen Überschuß von $n/_{10}$ -Silberlösung gefällt, das Gemisch der beiden Silbersalze abfiltriert und im Filtrat der Überschuß an Silber durch Titration mit $n/_{10}$ -Kaliumbromid ermittelt.

Verbraucht: 12.50 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ für J'; daraus ber.: 0.2935 g AgJ.

Verbraucht: 29.13 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ für J' + OCN'. Gewogen: 0.5422 g AgJ + AgOCN.

16.63 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ für OCN' = 0.2487 g AgOCN.

Aus den beiden letzten Zahlen ergibt sich der Prozentgehalt Ag zu 72.13, ber. 71.97.

Menge des Cyanats: 16.63 $m/_{10}$ -Mol., ber. 17.57.

Ausgeschütteltes Jod: 34.29 $m/_{10}$ -Äquiv., ber. 35.14.

Die geringen Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten sind durch Zersetzung von hydrolytisch aus Jod-oxycyan abgespaltener Cyansäure verursacht.

Eine nachträgliche Behandlung der gewogenen Silbersalze mit saurer Kaliumjodid-Lösung zeigte, daß sie kein Jodat enthielten, wie es immer bei der analogen Zersetzung der dimeren Halogen-Verbindungen zu beobachten war. Das Silbercyanat wurde bei dieser Behandlung unter Gasentwicklung (Geruch nach Cyansäure) in Silberjodid übergeführt.

Alkoholyse von Jod-oxycyan.

Bei dieser Untersuchung wurde auf quantitative Erfassung des mit Lösungsmittel-Dämpfen leicht flüchtigen und in den meisten organischen Solvenzien, wie auch in Wasser leicht löslichen Urethans verzichtet. Das Hauptaugenmerk richtete sich vielmehr darauf, ob neben dem Carbamat nicht doch nach dem Muster von Dichlor- und Dibrom-dioxycyan Allophanat gebildet wird.

Zu 20.00 ccm 0.88-n. ätherischer Jod-oxycyan-Lösung wurden bei -80° 5 ccm absol. Alkohol destilliert. Nachdem bei 2-tägigem Stehen in Äther-Kohlensäure keine Veränderung festzustellen war, wurden die flüchtigen Substanzen zuerst bei -30° , dann bei Zimmer-Temperatur abdestilliert. Am oberen Kühlrand der Vorlage zeigte sich hierbei neben Jod Urethan. Der Rückstand, wohl eine konz. Lösung von Urethan in Äthylhypojodit, stellte bei -30° ein dunkles Öl dar, das beim Anwärmen langsam etwas Jod abschied. Als in der Vorlage nichts mehr kondensiert werden konnte, wurde es mit wenigen Kubikzentimetern Wasser versetzt, wobei sich sofort viel Jod ausschied. Die Alkoholyse des Jod-oxycyans mußte schon vollständig sein, da kein Jodstickstoff hierbei entstand. Von dem abfiltrierten Jod wurde die Hälfte auf dem Wasserbad verflüchtigt, die andere Hälfte in Äther gelöst. Von beiden Portionen blieb kein wahrnehmbarer Rückstand. Allophansäure-ester, der wegen seiner sehr geringen Löslichkeit in Wasser hätte ausfallen müssen, war also nicht entstanden. Das wäßrige Filtrat wurde im Vakuum abdestilliert, wobei wiederum in der Vorlage Urethan anflieg. Der weiße Destillations-Rückstand wurde mit Äther ausgezogen; nach dessen Verdampfen blieben noch 0.7 g Urethan zurück, die für sich, oder mit Urethan rein gemischt, bei 49.5° schmolzen. Der äther-unlösliche Rückstand von 0.4 g bestand aus Jodsäure.

Darstellung von Dijod-dioxycyan.

Wird der geschilderte Versuch der Entfernung letzter Äther-Anteile aus Jod-oxycyan verlängert, so beginnt das Öl, sich zu trüben und einen feinverteilten, hellgefärbten Niederschlag abzuscheiden. War der Gefäß-Inhalt in eine breiige Masse umgewandelt, so wurde sofort auf -80° gekühlt. Die richtige Erfassung dieses Augenblicks, in dem die Polymerisation durch Kühlung zu unterbrechen war, erforderte einige Übung. Bei zu langem Warten verfestigte sich die gesamte Substanz zu einer trocknen, orange-farbenen Masse, die jedoch dann größtenteils aus Trijod-cyanursäure bestand. Das entstandene Dijod-dioxycyan enthielt noch unverändertes Jod-oxycyan und meist auch schon erhebliche Mengen Trijod-cyanursäure. Von jenem kann es auf Grund seiner sehr geringen Löslichkeit in Äthylchlorid getrennt

werden; die Scheidung von dieser ist ermöglicht durch den Unterschied der Löslichkeit beider Substanzen in Äther.

Zur Reaktionsmasse wurden zu diesem Zweck bei -80° ca. 30—40 ccm Äthylchlorid destilliert und dann Lösung samt aufgewirbeltem Niederschlag unter Kühlung und Luft-Ausschluß in ein Filterrohr gegossen und nach dessen Einfügen in die Darstellungs-Apparatur für Jod-oxycyan, das monomere Jod-oxycyan mit Äthylchlorid vollständig ausgewaschen. Nach dem Absaugen des letzten Wasch-Äthylchlorids wurde auf das orangefarbene Pulver Äther kondensiert, durch Schütteln das Dijod-dioxycyan in Lösung gebracht und die Flüssigkeit durch das Filter, auf dem Trijod-cyanursäure zurückblieb, in eine neue Vorlage gesaugt. Während dieser Operationen, von Beginn der Polymerisation ab, erreichten die Stoffe nie Temperaturen über -70° . Die ätherische Lösung von Dijod-dioxycyan führte als Verunreinigung nur noch etwas Trijod-cyanursäure.

Anfängliche Versuche, das feste Dijod-dioxycyan zu handhaben, wurden bald verlassen, als sich seine große Unbeständigkeit geoffenbart hatte. Das schwere Pulver polymerisierte häufig schon spontan beim Versuch, den anhaftenden Äther bei 0° vollständig abzudestillieren. Dieser Vorgang glich in seiner Heftigkeit einer leichten Verpuffung; das feine Pulver wurde im Gefäß umher geschleudert unter so starker Wärme-Entwicklung, daß sogar eine teilweise Zersetzung der gebildeten Trijod-cyanursäure unter Ausstoßen einer Joddampf-Wolke eintrat. Selten gelang es, die feste Substanz im Stickstoffstrom in ein Wäageglas zu füllen.

Analyse von Dijod-dioxycyan.

Frisch aus Äthylchlorid (wie beim Dibrom-dioxycyan) umkrystallisierte Proben wurden, da sie trotz Suspension in Tetrachlorkohlenstoff bei Zugabe wäßriger Lösungen heftig unter Verlust reagierten, in gekühltem Äther gelöst und dann rasch mit verd. schwefliger Säure, bzw. saurer Kaliumjodid-Lösung, versetzt.

0.1131 g Sbst.: 6.59 ccm n_{10} -AgNO₃, ber. 6.69.
(OCH.J)₂. Ber. J 75.13. Gef. J 73.95.

0.1965 g Sbst.: 22.84 ccm n_{10} -Na₂S₂O₃, ber. 23.26.
Jod-Wert: Oxydations-Wert = 1.00:1.99.

Das Produkt war demnach 98—99-proz.

Alkoholyse von Dijod-dioxycyan.

Zu 20 ccm einer ca. 0.25-n. Dijod-dioxycyan-Lösung wurde bei -80° absol. Alkohol (5 ccm) destilliert und die Lösung nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Stehen bei dieser Temperatur auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Dem nach der Verflüchtigung des Jods verbleibenden Rückstand wurde der Allophan-säure-äthylester mit siedendem Benzol entzogen, bis die heißen Lösungen beim Erkalten keine Krystalle mehr absetzten, im ganzen mit ca. 100 ccm Benzol. Der darin unlösliche Rest bestand aus Jodpentoxyd und, wie sich beim Aufnehmen desselben in wenig Wasser zeigte, aus kleinen Anteilen Cyanursäure.

Jod- und Oxydations-Wert der verwendeten Lösung betragen pro 20.00 ccm 51.3 bzw. 102.0 ccm. Daraus erhalten 0.2450 g Allophan-säure-äthylester. Schmp. 191° . Handelte es sich um eine reine Dijod-dioxycyan-Lösung, so waren bei quantitativem Umsatz zu erwarten 0.3402 g Allophanat.

Den Fehlbetrag erklärt neben kleinen Verlusten beim Herauspräparieren des Esters — er ist in kaltem Benzol fast unlöslich — ein Gehalt der Lösung an Trichlor-cyanursäure, der in der Feststellung von Jod- und Oxydationswert nicht zum Ausdruck kommt, bei der Alkoholyse aber Cyanursäure liefert.

In einem ähnlichen Versuch mit etwas konz. Dijod-dioxycyan-Lösung schied diese nach Zugabe von Alkohol über Nacht bei -80° farblose, kristalline Krusten ab, die bei -80° ohne Veränderung mit Äthylchlorid ausgewaschen werden konnten. Beim Versuch, sie trocken zu saugen, trat jedoch zuerst langsame Braunfärbung und dann plötzliche Zersetzung ein unter Bildung von viel Jod, etwas Flüssigkeit und weißen Krusten. Eine Jod-Bestimmung der gesamten Zersetzungsprodukte nach der Reduktion mit schwefliger Säure stützt die in der Analogie des Dijod-dioxycyans mit Dibrom- und Dichlor-dioxycyan begründete Annahme, daß es sich hierbei um *N*-Monojod-allophansäure-äthylester handelte.

Hydrolyse von Dijod-dioxycyan.

5.00 ccm ätherische Dijod-dioxycyan-Lösung wurden mit verd. Schwefelsäure von 0° durchgeschüttelt und das gebildete Jod nach einigen Stunden, da auch diese Reaktion, wie die ähnliche des Jod-oxycyans, Zeit braucht, mit Chloroform extrahiert. Dieser Auszug, wie die wäßrige Lösung wurden nach dem Versetzen mit Kaliumjodid mit n_{10} -Thiosulfat titriert.

Chloroform-Auszug. Verbraucht: 10.06 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Wäßrige Schicht. Verbraucht: 15.07 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Gesamt-Oxydationswert: Gef. 25.13 ccm, ber. 25.19 ccm.

Verhältnis der Oxydationswerte: $\text{J}':\text{JO}_3' = 2.00:3.00$. Ber. 2.00:3.00.

Die wäßrige Lösung zeigte mit Neßlers Reagens kein Ammoniak an.

Darstellung und Analyse von Trijod-cyanursäure.

Zur Darstellung wurde Jod-oxycyan solange bei ca. -30° in der Vakuum-Apparatur gehalten, bis es sich vollkommen verfestigt hatte. Nach weiterem halbtägigen Stehen bei 0° wurde nach erneuter Kühlung Äther daraufdestilliert, der harte Kuchen während des Einleitens von trockenem Stickstoff mit einem Glasstab fein zerstoßen, Äther und Substanz unter Luft-Ausschluß in ein Filterrohr gekippt, hier das schwere Pulver mehrmals bei -80° mit Äther ausgewaschen und schließlich trocken gesaugt. Das erhaltene Produkt konnte unter Luft- und Licht-Ausschluß bei -80° einige Zeit aufbewahrt werden. Die Bestimmung von Jod- und Oxydationswert wurde in der üblichen Weise mit Suspensionen des hell zimtfarbenen Pulvers in Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt¹⁾. Heftige Erscheinungen wie beim Dijod-dioxycyan traten nicht auf. Cyanursäure stört wegen der größeren Löslichkeit ihres Silbersalzes die potentiometrische Jodid-Bestimmung nicht.

0.53949 g Subst.: 30.04 ccm n_{10} - AgNO_3 , ber. 31.93 ccm.

(OCN.J)₃. Ber. J 75.13. Gef. J 70.68.

1.2318 g Subst.: 136.73 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ber. 145.83 ccm.

Jod-Wert: Oxydationswert = 1.00:1.99. Ber. 1.00:2.00.

Die Trijod-cyanursäure war demnach 94-proz. In anderen Fällen wurden 92—96-proz. Produkte erhalten.

Hydrolyse der Trijod-cyanursäure.

Frisch dargestellte Trijod-cyanursäure wurde, da beim direkten Versetzen mit Wasser beträchtliche Erwärmung eintritt, in ein Wäageglas unter einer Glasglocke neben eine Schale mit Wasser gestellt. In einigen Tagen verwandelte sie sich in ein weißes, von Jod-Kryställchen durchsetztes Pulver. Doch wurde für den folgenden Versuch schon nach eintägigem Stehen tropfenweise Wasser zugegeben und das freigesetzte Jod bei 75° absublimiert. Der etwas bräunliche Rückstand von Cyanursäure und Jodsäure wurde wegen der begleitenden Reaktionswärme vorsichtig mit frisch destillierter Jodwasserstoffsäure versetzt, das neuerdings ausgeschiedene Jod bis zur Gewichtskonstanz des Rückstandes bei 130° verflüchtigt und zugleich die Cyanursäure entwässert.

3.3382 g Sbst., 92.39-proz. = 3.0842 g Sbst., 100-proz.

Gef. 1.2851 g (HOCN)₃ + 3/5 HJO₃. Ber. 1.4278 g. Gef. 0.7836 g (HOCN)₃. Ber. 0.7854 g.

Die erhaltene Cyanursäure gab alle für diese Substanz charakteristischen Reaktionen wie die Entwicklung von Cyansäure beim trocknen Erhitzen, die Fällung der feinen Nadeln von Trinatriumcyanurat beim Kochen ihrer Lösung in konz. Natronlauge, die Fällung des violetten Kupfersalzes beim Versetzen mit Kupfersulfat in schwach ammoniakalischer Lösung. Die folgende Elementaranalyse des nicht weiter gereinigten Produktes zeigt, daß Verunreinigungen nicht in wesentlicher Menge vorhanden waren.

0.2531 g Sbst.: 0.2618 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — 0.1385 g Sbst.: 40.23 ccm N (20°, 715 mm).

(HOCN)₃. Ber. C 27.89, H 2.34, N 32.56. Gef. C 28.21, H 2.21, N 31.84.

Alkoholyse der Trijod-cyanursäure.

Auf ca. 3 g Trijod-cyanursäure wurden bei -30° ca. 30 ccm Methylalkohol destilliert. Die klare, hell orangegelbe Lösung färbte sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam dunkler, war nach eintägigem Stehen tief jodfarben und hatte einen hellen Niederschlag abgesetzt. Nachdem sie noch einige Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt worden war und der Niederschlag sich dann augenscheinlich nicht mehr vermehrte, wurde etwas Jodwasserstoffsäure zugegeben, auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und schließlich bei 130° konstant getrocknet.

3.123 g Sbst., 94.51-proz. = 3.020 g Sbst., 100-proz.

(HOCN)₃. Ber. 0.7517 g. Gef. 0.6905 g.

Die Cyanursäure war bräunlich, schied aber weder aus saurer, noch aus neutraler Kaliumjodid-Lösung Jod aus. Sie zeigte die Reaktionen wie die mit Wasser aus Trijod-cyanursäure erhaltene und krystallisierte aus Wasser rein weiß. Mit siedendem Benzol konnte aus dem Rohprodukt kein Urethan oder Allophansäure-ester ausgezogen, mit Neßlers Reagens weder vor, noch nach dem Trocknen Ammoniak aufgefunden werden.

Analyse und kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung von Äther- α -Harnstoff (s. S. 2550).

3.910 mg Sbst.: 6.530 mg CO₂, 3.130 mg H₂O. — 4.295 mg Sbst.: 0.836 ccm N (16°, 725 mm). — 0.0921 g Sbst. in 30.00 g Wasser (K/100 = 18.6): Δ = 0.042°.

C₆H₁₁O₂N₂. Ber. C 45.41, H 9.15, N 21.21. Mol.-Gew. 132.

Gef. „ 45.54, „ 8.96, „ 21.94. „ 136.