

314. Erwin Ott und Helmut Weißenburger¹⁾: Zur Kenntnis einfacher Cyanverbindungen, IV. Mitteil.: Über das Dibrom-malonitril und seine Umwandlung in Natrium-azidomalonitril und in ein dimolekulares Cyan-azid C_2N_8 .

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Stuttgart.]
(Eingegangen am 13. Juli 1937.)

In der letzten Mitteilung des einen von uns über die Halogenierung des Malonitrils²⁾ wurde das Dibrom-malonitril erstmalig dargestellt, aber noch nicht genauer untersucht. Es wurde erwähnt, daß das in Wasser nicht lösliche Dibrom-malonitril beim Schütteln mit einer neutralen Alkalijodidlösung in einen gelben Niederschlag von der Farbe des Bleichromats verwandelt wurde, der ziemlich unbeständig war, und in dem Dijod-malonitril vermutet wurde. Wie wir jetzt festgestellt haben, ist dieser Niederschlag indes eine Molekülverbindung von 1 Mol. Alkalijodid mit 4 Mol. Dibrom-malonitril. Analog zusammengesetzte, in Wasser schwer lösliche Molekülverbindungen des Dibrom-malonitrils mit den verschiedensten leicht in Wasser löslichen Alkali- und Erdalkalisalzen scheinen in großer Zahl darstellbar zu sein. Wir haben Verbindungen mit Natriumchlorid, -bromid und -jodid sowie Natriumchlorat, ferner mit Kaliumbromid und -jodid in reinem Zustand leicht gewinnen können. Sie können mit kaltem Wasser völlig ausgewaschen werden, ohne einen Verlust an Alkalisalz zu erleiden, spalten sich aber beim Erwärmen mit Wasser völlig unter Abscheidung des Dibrom-malonitrils, das auf diese Weise besonders rein erhalten werden kann. Das Dijod-malonitril erwies sich dagegen als unbeständig; beim Versuch, es durch Kochen einer Aceton-Lösung des Dibrom-malonitrils mit Jodnatrium darzustellen, erfolgt völlige Zersetzung unter Abscheidung von Jod und Bildung von Jodcyan.

Auch beim Schütteln des Dibrom-malonitrils mit Natriumazid bildet sich zunächst eine schwer lösliche Molekülverbindung, die sich aber schon beim Absaugen so schnell unter starker Erwärmung zersetzt, daß sie nicht isoliert werden kann. Nimmt man die Umsetzung des Nitrils mit 2 Mol. Natriumazid bei 0° vor, so kann man durch Extraktion mit Äther ein noch stark bromhaltiges Produkt erhalten, in dem aber z. Tl. Azidgruppen enthalten sind. Es läßt sich im Halbvakuum mit Wasserdampf überdestillieren, verpufft aber beim Versuch, es im Vakuum zu destillieren. Im wesentlichen scheint sich das Diazido-malonitril gebildet zu haben. Wendet man 3 Mol. Natriumazid auf 1 Mol. Malonitril an, so läßt sich fast nichts mehr mit Äther extrahieren. Säuert man nun bis zur Blaufärbung von Kongo-papier an, so läßt sich die Verbindung C_2N_8 mit Äther in vorzüglicher Ausbeute ausziehen, sie entsteht offenbar dabei durch ganz glatten Zerfall der in der neutralen Lösung vorhandenen und in der Kälte beständigen Molekülverbindung von Diazido-malonitril mit Natriumazid. Das Diazido-malonitril liefert nach der beobachteten Ausbeute beim Ansäuern also beide Cyan- und beide Azidgruppen als Cyanazid in einer dimeren Form vom Zers.-Pkt. 127°. Dieser Zerfall entspricht der Zersetzung des nicht erhältlichen Dijod-malo-

¹⁾ Helmut Weißenburger, Diplomarbeit, Stuttgart 1937.

²⁾ B. **55**, 1255 [1922]; Berichtigung dazu B. **58**, 1703 [1925]. Mitteilungen I u. II: B. **52**, 656 [1919] u. B. **54**, 179 [1921].

nitrils unter Jodcyan-Abspaltung. Ein Cyanazid ist zuerst von Darzens³⁾ aus Bromcyan und Natriumazid dargestellt worden. Es schmilzt bei 40.3⁰ und ist auf Grund mehrerer Molekulargewichtsbestimmungen von Chr. V. Hart⁴⁾ als dimer erkannt worden. Es geht daraus hervor, daß Cyanazid sich bei allen seinen Bildungsweisen in der Kälte sofort zu dimolekularen Produkten polymerisiert, daß es sich also anders als die meisten Cyanverbindungen verhält, die sich bei der Polymerisation in die trimolekularen Formen von Triazin- oder Cyanur-Abkömmlingen umwandeln. Nur bei der Blausäure-Polymerisation ist neben dem Amino-malonitril auch noch eine dimere Verbindung beobachtet worden.

Das neu dargestellte dimere Cyanazid steht dem bisher bekannten, das mit seiner molekularen Bildungswärme von -92.6 Cal. die endothermste aller auf ihre thermischen Eigenschaften untersuchten Verbindungen ist, an Gefährlichkeit kaum nach. Durch leichte Reibung oder Schlag explodiert es äußerst heftig, zur Schmelzpunktsbestimmung verwendete Proben explodieren beim Erhitzen der Capillaren über freier Flamme mit der violetten Cyanflamme und sehr lautem Knall. Der Explosionspunkt wurde zu 143⁰ ermittelt, liegt also viel tiefer als der des früher von einen von uns beschriebenen Cyanurtriazids, C_3N_{12} , das auch viel weniger reibungsempfindlich ist. Auch das Cyanazid vom Schmp. 40.5⁰ hat nach den Angaben der Literatur einen höheren Explosionspunkt.

Für das dimere Cyanazid vom Schmp. 40.3⁰ hat Chr. V. Hart auf Grund der Umwandlung in Dicyanamidazid durch Ammoniak die Formel: $N_3 > C : N : C : N$ in Vorschlag gebracht. Es lassen sich ferner 3 Formeln unter Annahme von heterocyclischen 4- und 5-Ringen aufstellen, von denen eine der für die dimolekulare Blausäure angenommenen entspricht. Die Auswahl einer Formel erfordert aber ein genaueres Studium der Umsetzungen und der physikalischen Eigenschaften. Mit Silbernitrat werden aus den wäßrigen Lösungen beider dimeren Cyanazide höchst reibungsempfindliche Silberverbindungen gefällt.

Wird das Einwirkungsprodukt von 3 Mol. Natriumazid auf 1 Mol. Dibrommalonitril nicht angesäuert, sondern im Vakuum eingedampft, so tritt bei der zum Eindampfen angewandten Temperatursteigerung auf 35⁰ starke Stickstoff-Entwicklung auf. Aus dem Salzrückstand kann man dann durch fraktionierte Krystallisation das Natriumsalz des Monoazido-malonitrils in reinem Zustand gewinnen, das durch Reibung oder Schlag ebenfalls sehr heftig explodiert. Bei schnellem Erhitzen liegt sein Explosionspunkt bei 180⁰. Durch Fällung können aus diesem Natriumsalz die entsprechenden Silber-Cupri- und Mercurosalze erhalten werden, die in Wasser unlöslich sind, während das Bleisalz löslich ist.

Beim Ansäuern wird aus dem Natriumsalz des Monoazido-malonitrils ebenfalls das dimere Cyanazid vom Zers.-Pkt. 127⁰ abgespalten, andere Produkte dieser Hydrolyse ließen sich aber ebensowenig nachweisen wie bei der schon erwähnten Spaltung des Diazido-malonitrils, bei der vergeblich auf Formaldehyd geprüft wurde.

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 1232 [1912].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1922 [1928].

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des Dibrom-malonitrils.

Das durch Bromieren des Malonitrils in wäßriger Lösung nach der früher gegebenen Vorschrift gewonnene Dibrom-malonitril zersetzt sich beim Trocknen seiner Lösung in Äther gelegentlich spontan in der Weise, daß die Lösung nach einigem Stehenlassen zu sieden anfangt, wobei sich Dämpfe vom Geruch des Dibrom-essigesters entwickelten und dementsprechend aus dem Rückstand Dibrom-essigsäure isoliert werden konnte. Daß das Dibrom-malonitril schon bei der Darstellung teilweise zu Dibrom-cyanacetamid verseift wird, ist früher schon mitgeteilt worden⁵⁾. Die oben erwähnte, in ätherischer Lösung gelegentlich spontan einsetzende Zersetzung ließ sich mit Sicherheit dadurch vermeiden, daß zum Aufnehmen des bei der Bromierung entstandenen Dibrom-malonitrils ein Gemenge von Äther mit Tetrachlorkohlenstoff verwendet wurde.

Setzt man der wäßrigen Malonitril-Lösung vor Beginn der Bromierung überschüssiges Kochsalz zu, so fällt beim Bromieren die in Wasser sehr schwer lösliche Molekülverbindung aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Man bringt diese in einen geräumigen Kolben und zersetzt sie durch Wasserdampf, mit dem das Dibrom-malonitril in sehr reinem Zustand in die Vorlage übergeht. Durch Ausschütteln des Destillats mit Äther und Destillation im Vak. wird es leicht völlig rein erhalten.

Molekülverbindungen des Dibrom-malonitrils.

Wäßrige Lösungen der Alkalihalogenide verwandeln beim Durchschütteln suspendiertes Dibrom-malonitril in krystallisierte Niederschläge, die mit Wasser und wenig Äther-Chloroform-Mischung 1:1 ausgewaschen werden und nach dem Trocknen über P_2O_5 im Vak. analysenrein sind. Die Verbindungen bilden sich mit den Alkalibromiden und Jodiden fast momentan, mit den Chloriden und Chloraten wesentlich langsamer, sehr langsam mit Calciumchlorid. Sie sind mikrokristallin und mit Ausnahme der gelben Alkalijodidverbindungen farblos. Mit Natriumsulfat wurde keine Molekülverbindung erhalten. Sie sind in Wasser und in Chloroform unlöslich, leicht löslich in Alkohol und in Aceton, etwas löslich in Äther. Mit Ausnahme der Calciumchloridverbindung, die nur etwa $\frac{1}{10}$ des Calciums enthielt, haben sie alle dieselbe Zusammensetzung. Es wurden die folgenden Molekülverbindungen dargestellt und analysiert:

$NaCl$, 4 $Br_2C(CN)_2$. 97.89 mg Sbst.: 7.23 mg Na_2SO_4 . — 78.63 mg Sbst.: 6.59 ccm n_{10}^{20} -HCl (nach Kjeldahl). — 17.85 mg Sbst.: 30.84 mg AgCl-AgBr.

Ber. Na 2.41, N 11.75, Ag-Hal. 31.2 mg.

Gef. „ 2.39, „ 11.74, „ 30.84 mg.

$NaBr$, 4 $Br_2C(CN)_2$. 108.21 mg Sbst.: 7.65 mg Na_2SO_4 . — 76.90 mg Sbst.: 6.23 ccm n_{10}^{20} -HCl (nach Kjeldahl). — 18.15 mg Sbst.: 27.39 mg AgBr.

Ber. Na 2.3, N 11.22, Br 64.0. Gef. Na 2.29, N 11.35, Br 64.22.

KBr , 4 $Br_2C(CN)_2$. 106.06 mg Sbst.: 9.03 mg K_2SO_4 . — 20.81 mg Sbst.: 30.71 mg AgBr.

Ber. K 3.85, Br 63.0. Gef. K 3.82, Br 62.8.

⁵⁾ E. Ott u. H. Finken, B. 58, 1703 [1925].

NaJ, 4 Br₂C(CN)₂. 114.40 mg Sbst.: 7.63 mg Na₂SO₄. — 22.03 mg Sbst.: 36.81 mg AgBr-AgJ.

Ber. Na 2.2, Ag-Hal. 36.62 mg. Gef. Na 2.16, Ag-Hal. 36.81 mg.

KJ, 4 Br₂C(CN)₂. 114.26 mg Sbst.: 9.16 mg K₂SO₄. — 28.91 mg Sbst.: 47.0 mg AgBr-AgJ.

Ber. K 3.68, Ag-Hal. 47.2 mg. Gef. K 3.60, Ag-Hal. 47.0 mg.

Die beiden gelben Jodalkaliverbindungen spalten beim Aufbewahren Jodcyan ab, wobei das nicht beständige Dijod-malonitril als Zwischenprodukt anzunehmen ist.

NaClO₃, 4 Br₂C(CN)₂. 102.47 mg Sbst.: 7.18 mg Na₂SO₄. — 73.54 mg Sbst.: 5.89 ccm n_{/10}-HCl (nach K j e l d a h l).

Ber. Na 2.30, N 11.17. Gef. Na 2.27, N 11.22.

Darstellung des dimolekularen Cyanazids vom Zers.-Pkt. 127⁰.

Entsprechend dem Mol.-Verhältnis 3:1 wurden 39.5 g Natriumazid mit 100 ccm Wasser übergossen und nach Hineinwerfen von Eisstücken in großen Portionen mit einer Lösung von 39.5 g Dibrom-malonitril in 100 ccm Äther versetzt und kräftig geschüttelt. Das dabei stark zusammenschmelzende Eis wurde dauernd ersetzt; im ganzen wurden 300—400 g Eis gebraucht. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung im Extraktionsapparat völlig mit Äther ausgezogen. Es gingen dabei nur 2.5 g ölige Substanzen in den Äther, die nicht näher untersucht wurden. Danach wurde mit etwa 25 g 50-proz. Schwefelsäure solange versetzt, bis Kongopapier eben gebläut wurde. Das gebildete dimere Cyanazid wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung mehrfach mit Tierkohle, dann zur Abscheidung von etwas aus der Tierkohle aufgenommenem Eisen bis zum Verschwinden der Gelbfärbung mit wenig verd. Ammoniak ausgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Von dieser Vorratslösung wurden immer nur kleine Mengen aus Uhrgläsern abgedunstet. Es hinterblieb ein Öl, das nach längerem Reiben, oder mit Impfkristallen sofort, krystallisierte, wobei man durch dauerndes Reiben möglichst die Bildung größerer Krystalle vermied. Nach dem Trocknen über P₂O₅ im Vak. bei höchstens 50⁰ lag analysenreines dimeres Cyanazid vor. Das Abkratzen vom Uhrglas mußte äußerst vorsichtig geschehen, trotzdem explodierten dabei immer wieder Proben der sehr reibungsempfindlichen Substanz mit äußerster Heftigkeit. Eine Methode zur Umkrystallisation wurde nicht gefunden; das Azid ist auch im Hochvakuum nicht sublimierbar. Eine Gehaltsbestimmung der Vorratslösung ergab, daß etwa 95% der zu erwartenden Azidmenge entstanden waren. Dementsprechend gab die mit Äther im Extraktionsapparat erschöpfte wäßrige Lösung bei weiterem stärkeren Ansäuern und Ausziehen mit Äther nur noch sehr wenig Substanz anderer Zusammensetzung.

Das so erhältliche Azid stellt fast weiße feine Nadeln dar; es färbt sich an der Luft, schneller beim Erhitzen schon auf 50⁰ (auch im Vak.) etwas bräunlich, die Vorratslösung in Äther ist haltbar, auch das trockne Azid in engen verschlossenen Präparatenröhrchen. Beim raschen Erhitzen im vorgewärmten Bade wird unter Braunfärbung der Zers.-Pkt. 127⁰ gefunden, bei weiterem raschen Erhitzen der Explosionspunkt bei 143—144⁰. Das Azid ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, etwas schwerer in Wasser, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther. Auf viel pulver- oder draht-

förmigem Kupferoxyd feinst verteilt, läßt sich das Azid ruhig verbrennen und analysieren.

Vom einen von uns (W.) wurden 3 Mikro-Stickstoffbestimmungen nach Dumas und eine Makro-Kohlenwasserstoffbestimmung ausgeführt, die Mikro-Kohlenwasserstoffbestimmung (I) wurde im analytischen Laborat. von Dr. Hoppe & Gen. in München ausgeführt, wobei stets 1—1½% Wasser gefunden wurde, das sich aber bei Blindversuchen als Fehler, der durch das erforderliche Mischverfahren bedingt war, erwies.

I. 4.525 mg Sbst.: 3.005 mg CO₂, 0.420 mg H₂O; II. 0.1389 g Sbst.: 0.0866 g CO₂, 0.0067 g H₂O. — I. 1.715 mg Sbst.: 1.218 ccm N (13°, 736 mm); II. 1.054 mg Sbst.: 0.731 ccm N (13°, 737 mm); III. 1.201 mg Sbst.: 0.846 ccm N (13°, 743 mm). — 9.314 mg Sbst. in 449.37 mg Menthol Δ im Mittel = 1.94° (kryoskop.). — 8.583 mg Sbst. in 190.80 mg Menthol Δ = 3.98°.

C ₂ N ₈ .	Ber.	C 17.65,	H 0.0,	N 82.35,	Mol.-Gew. 136.
	Gef. I	„ 18.11,	„ 1.03,	„ 82.08,	„ 132.5.
	II	„ 17.00,	„ 0.54,	„ 82.13,	„ 140.0.
				III „ 82.20.	

Silberverbindungen der beiden dimeren Cyanazide.

Die wäßrigen Lösungen der beiden Azide liefern mit neutraler oder salpetersaurer Silbernitratlösung weiße, flockige Niederschläge. Die mit Wasser und Alkohol gewaschenen Niederschläge werden nach dem Trocknen höchst reibungs- und schlagempfindlich und explodieren häufig bei der geringsten Berührung. Die Verbindung des Azids vom Schmp. 40.5° ist lichtempfindlich und färbt sich violettgrau, die des Azids vom Zers.-Pkt. 127° ist nicht lichtempfindlich. Die Zusammensetzung beider Silberverbindungen ist verschieden. Zur Analyse löst man die beiden Verbindungen in verd. Ammoniak und fällt aus dieser Lösung durch Zusatz von Jodnatrium das Silber als Jodid aus. Die Niederschläge werden erst nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade filtrierbar. Die Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas gelingt nach dem vorsichtigen Vermischen mit pulverförmigem Kupferoxyd. Die Silberverbindungen wurden zur Analyse im Vak. bei 70—80° getrocknet.

Silberverbindung des Azids vom Schmp. 40.5°.

29.46, 28.01 mg Sbst.: 34.84, 33.25 mg AgJ.
Gef. Ag 54.3, 54.5.

Silberverbindung des Azids vom Zers.-Pkt. 127°.

30.95, 30.57, 37.81 mg Sbst.: 31.94, 30.99, 38.57 mg AgJ. — 2.318, 2.153 mg Sbst.: 0.895 (21.5°, 736 mm), 0.828 (22°, 736 mm) ccm N.
Gef. Ag I. 47.4, II. 46.6, III. 46.7, IV. N 43.35, V. 43.10.

Die Analysenwerte dieser Verbindungen lassen sich mit keiner Formel in Einklang bringen. Stickoxyd ließ sich bei keiner der beiden Verbindungen durch Erhitzen mit Ferrochlorid-Salzsäure nachweisen.

Natriumverbindung des Monoazido-malonitrils.

Man setzte wie vorstehend Dibrom-malonitril mit 3 Mol. Natriumazid um. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung aber bei 35° im Vak. eingedampft, wobei starke Stickstoff-Entwicklung eintrat. Der erhaltene Salzurückstand wurde mehrfach mit kleinen Mengen absoluten Alkohols ausgezogen. Die Extrakte wurden mit Äther fraktioniert gefällt. Durch systematische Wiederholung des Fraktionierungsverfahrens gelang es, aus

4 g Dibrom-malonitril 1.45 g (63% d. Th.) von Bromnatrium und Natriumazid freies Natriumsalz zu gewinnen, das beim schnellen Erhitzen bei 179^o bis 180^o explodiert, und das auch recht empfindlich gegen Schlag und Reibung ist. Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas scheint sich trotz Zusatz von Kaliumbichromat etwas Natriumcyanat zu bilden, wodurch die Stickstoffwerte zu niedrig ausfallen:

29.15, 30.54 mg Sbst.: 15.95, 16.77 mg Na₂SO₄. — 1.624, 2.262 mg Sbst.: 0.732 (13^o, 729 mm), 1.027 (13^o, 731 mm) ccm N.

C₃N₅Na. Ber. Na 17.83, N 54.2. Gef. Na 17.72, 17.78, N 51.6, 52.1.

Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Schwefelsäure bis zur Bläuung von Kongopapier wird das dimere Cyanazid vom Zers.-Pkt. 127^o erhalten. Durch Zusatz von Kupfersulfat, das mit Natriumacetat und Essigsäure versetzt ist, fällt ein himmelblauer Niederschlag aus, der in Mineralsäuren und in Kupfersulfatlösung mit blaßblauer, in Ammoniak und in überschüss. Natriumazido-malonitril mit tiefblauer Farbe löslich ist. Das Mercurosalz ist in verd. Salpetersäure unlöslich. Das Bleisalz ist in Wasser löslich, fällt aber auf Zusatz von Methanol aus. Das weiße Silbersalz ist lichtempfindlich.

Natrium-azido-cyanacetamid.

Dieses Salz wird erhalten, wenn man nach der vorher geschilderten Weise verfährt, aber den Salzurückstand nach dem Eindampfen im Vak. in Wasser aufnimmt, mit Aktivkohle entfärbt und auf dem Wasserbade eindampft. Das Natriumsalz wurde durch fraktionierte Krystallisation nicht völlig frei von Natriumbromid erhalten. Zur Analyse wurden daher Cupri- und Silbersalz gefällt, ersteres in der für das Azido-malonitril oben beschriebenen Weise, letzteres aus dem Kupfersalz durch Fällung mit Silbernitrat in schwach salpetersaurer Lösung. Auch Mercur- und Bleisalz sind in Wasser schwer löslich.

Die Schwermetaltsalze sind nicht mehr so reibungsempfindlich wie die entsprechenden Salze des Monoazido-malonitrils, dessen Silbersalz bisweilen schon bei der Berührung im feuchten Zustand sehr heftig explodiert. Immerhin explodiert das weiße, nicht lichtempfindliche Silbersalz des Monoazido-cyanacetamids beim Erhitzen schon in kleinen Mengen, während das Kupfersalz beim Erhitzen in kleineren Mengen nur verpufft und erst bei Anwendung größerer Mengen explodiert.

3.125, 2.827 mg Silbersalz: 0.826 (12.5^o, 734 mm), 0.748 (12.5^o, 730 mm) ccm N. — 36.81, 41.27 mg Sbst.: 17.06, 19.15 mg Ag.

C₃H₂ON₅Ag. Ber. N 30.2, Ag 46.6. Gef. N 30.5, 30.4, Ag 46.35, 46.40.

2.298, 2.603 mg Kupfersalz: 0.891 (12.5^o, 732 mm), 1.022 (13^o, 730 mm) ccm N. — 61.17 mg Sbst.: 12.55 mg Cu. — 51.65 mg Sbst.: 20.31 mg CuCNS.

C₃H₂ON₅Cu^{II}. Ber. N 44.9, Cu 20.4. Gef. N 44.7, 45.0, Cu 20.5, 20.55.