

### 34. Martin Linhard und Kurt Betz: Über Cyansäure IV\*): Die Konstitution der Cyansäure. Carbaminsäurefluorid und -bromid.

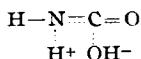
[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 29. Januar 1940.)

#### Die Konstitution der Cyansäure.

Der Bau der Cyansäure wurde oft auf Grund der beiden Formeln  $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  und  $\text{N}-\text{C}-\text{OH}$  diskutiert. Als Ergebnis dieser Betrachtungen, die häufig auf die Unterschiede zwischen freier Säure in wäßr. und nicht-wäßr. Lösung, in Salzen und Estern nicht genügend Rücksicht nahmen, schrieb man der Cyansäure die eine oder andere Formel zu oder faßte sie als im Tautomerengleichgewicht befindlich auf. Heute läßt sich aus dem chemischen und physikalischen Verhalten im Lichte der Elektronentheorie organischer Verbindungen<sup>1)</sup> ein einheitliches Bild über die Struktur der Cyansäure gewinnen.

Die meisten bekannten Reaktionen der wasserfreien Cyansäure gehören dem gleichen Typ an: Addition polarer oder leicht polarisierbarer Verbindungen zu Derivaten der Carbaminsäure. Diese Reaktion, bei der die Cyansäure also gar nicht als Säure reagiert, läßt sich am einfachsten als Aufspaltung der  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung der Isocyansäure formulieren:



Zwar konnte man die Carbaminsäure selbst bisher nicht isolieren, doch erhält man mehr oder weniger beständige Abkömmlinge beim Ersatz der Ionen des Wassers durch andere positive bzw. negative Gruppen, wie in:

Halogenwasserstoffsäuren .....	$\text{H}^+ \dots \text{Cl}^-$
Ammoniak, Hydrazin, aliphatische und aromatische Amine ..	$\text{H}^+ \dots \text{NH}_2^-$
Alkohole, Phenole .....	$\text{H}^+ \dots \text{OR}^-$
Rhodanwasserstoffsäure .....	$\text{H}^+ \dots \text{CNS}^{-2)}$
Cyansäure .....	$\text{H}^+ \dots \text{CNO}^{-3)}$
Mineralsäuren .....	$\text{SO}_3\text{H}^+ \dots \text{OH}^{-4)}$ $\text{NO}_2^+ \dots \text{OH}^{-5)}$
Stärkere aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren,	
Stärkere substituierte aromatische Säuren .....	$\text{Acyl}^+ \dots \text{OH}^{-5)}$

Bei allen diesen Additionen, die kryptoionisch aufzufassen sind, tritt der positive Bestandteil des anzulagernden Moleküls an den Stickstoff, der negative an den Kohlenstoff. Die vollständige Elektronenformel der Isocyansäure



läßt dieses Verhalten verstehen. Sauerstoff- und Stickstoff beanspruchen wegen ihrer größeren Elektronenaffinität die Bindungselektronen stärker und machen den dadurch positivierten Kohlenstoff zur Aufnahme des Elek-

\*) III. Mitteil.: Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **239**, 155 [1938].

1) Eistert, Tautomerie und Mesomerie, F. Enke, Stuttgart 1938.

2) L. Birckenbach u. K. Kraus, B. **71**, 1492 [1938].

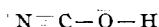
3) Davis u. Blanchard, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1806 [1929]; Birckenbach u. Linhard, B. **62**, 2261 [1929]; Birckenbach u. Kolb, B. **66**, 1571 [1933].

4) Linhard, A. **585**, 267 [1938].

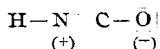
5) Hierüber wird demnächst berichtet.

tronenüberschusses eines Anions geeignet. Von den einsamen Elektronenpaaren der beiden „Schlüsselatome“ werden ferner die des Stickstoffs leichter mit einem Proton oder einem Kation mit Oktettlücke anteilig als die des Sauerstoffs, da sie wegen der geringeren Kernladung des Stickstoffs weniger fest gebunden sind.

Erklärt so die Carbimidformel in einfacher Weise die leichte Bildung von Carbaminsäurederivaten, so wäre diese sowohl auf Grund der Oxynitrilformel



mit der schwer aufrichtbaren C=N-Dreifachbindung, wie der elektromeren Grenzformel der Isocyansäure



nicht ohne weiteres verständlich.

Zwei Tatsachen schienen immer zugunsten der Oxynitrilstruktur zu sprechen. Cyansäure ist in wäßr. Lösung eine starke Säure<sup>6)</sup>, wie es im allgemeinen nur Sauerstoffsäuren sind, und sowohl reine Cyansäure wie ihre äther. Lösung bilden mit Ammoniak selbst bei  $-80^\circ$  augenblicklich Ammoniumcyanat<sup>7)</sup>, das als echtes Sauerstoffsalz angesprochen werden mußte. Auch dieses Verhalten kann jedoch die Carbimidformel der undissoziierten Säure zwanglos deuten. Wesentlich ist, daß in beiden Fällen Cyanat-Ionen auftreten.

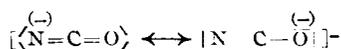
Der Wasserstoff muß in



sauren Charakter haben, denn er wird wegen der größeren Elektronenaffinität des Stickstoffs und wegen der weiteren Verfestigung von dessen Elektronenoktett durch den alternierend induktiven Effekt des Sauerstoffatoms leicht als Proton abgespalten werden können. Er wird dies vollständig tun, wenn er an das durch keine induktiven Einflüsse verfestigte Elektronenoktett des Ammoniaks treten kann:



In dem verbleibenden Cyanat-Ion aber ist wegen der im Vergleich zum Stickstoff größeren Elektronenaffinität des Sauerstoffs weitgehende Elektromerie zu erwarten:



Der Ammoniakreaktion entspricht die Dissoziation in Wasser unter Bildung von Cyanat- und Hydroxonium-Ionen.

Im Cyanat-Ion wird also in erster Linie das Sauerstoffatom Träger der negativen Ladung sein. Steht diese Annahme in Übereinstimmung mit der stark sauren Natur der wäßr. Cyansäure und dem echten Salzcharakter von etwa Kalium- oder Ammoniumcyanat, so erlaubt sie doch keine Rückschlüsse auf das Elektronensystem der undissoziierten Säure.

Schon das Silbercyanat ist kein echtes Salz mehr. Die früher<sup>8)</sup> untersuchten Umsetzungen desselben mit Halogenen, die z. B. bei Verwendung

<sup>6)</sup> Täufel, Wagner u. Dünwald, Ztschr. Elektrochem. **34**, 117 [1928]; Wolgast, Dissertat. Leipzig 1907 (D 15).

<sup>7)</sup> Wolgast, Dissertat. Leipzig 1907 (D 15).

<sup>8)</sup> Birckenbach u. Linhard, B. **63**, 2544 [1930]; **63**, 2528 [1930], **62**, 2261 [1929].

von Jod zu J.N:CO führen, weisen darauf hin, daß das Silber an Stickstoff gebunden ist. Der Mechanismus seiner Umsetzung mit Halogenen steht wegen der gleichen Struktur von  $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  und  $\text{Ag}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  in naher Beziehung zu dem der Additionsreaktionen der wasserfreien Cyansäure. Aus dem bei der Annäherung an die polare C—N-Doppelbindung polarisierten Jodmolekül  $\text{J}_2 = \text{J}^{(+)}-\text{J}^{(-)}$  tritt ebenfalls das Kation an die einsamen Elektronen des Stickstoffs, das Anion geht aber hier nicht an den Kohlenstoff, sondern löst das schon gelockerte Silber als positives Ion ab.

Erinnert man sich schließlich noch der vielen erfolglosen Versuche zur Darstellung normaler Cyansäureester, so gibt das chemische Verhalten der wasserfreien Cyansäure keinen Anlaß, mesomere oder tautomere Formen zu seiner Erklärung mit heranzuziehen. Die Struktur  $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  genügt allen Anforderungen.

Dieses Ergebnis steht in voller Übereinstimmung mit dem von J. Goubeau<sup>9)</sup> untersuchten Ramanspektrum. Die aus dem Spektrum der reinen oder in Äther gelösten Säure für die C—N- und C—O-Bindung berechneten Kraftkonstanten decken sich nahezu theoretisch mit den für die reine Isoform berechneten. Elektromerie kann also nicht in nennenswertem Umfang beteiligt sein. Linien der tautomeren Grenzform treten nicht auf. Das gleiche Spektrum kommt dem Silbercyanat zu. Die Linien der Alkalicyanate dagegen liegen genau an der für die elektromere Grenzformel des Ions,  $[\text{N}=\text{C}-\underline{\text{O}}]^{(-)}$ , berechneten Stelle.

#### Carbaminsäurefluorid und -bromid.

Von Halogeniden der Carbaminsäure ist nur das Chlorid beschrieben, diese oft zur Synthese verwendete Verbindung allerdings schon beinahe vor 100 Jahren<sup>10)</sup>.

Versuche zur Darstellung des Fluorids aus Kohlenoxyfluorid und Ammoniumfluorid, die im Ruffschens Laboratorium<sup>11)</sup> in Analogie zur Gewinnung des Chlorids nach Gattermann<sup>12)</sup> und einem Patent der I.-G. Farbenindustrie A.-G.<sup>13)</sup> unternommen wurden, führten nicht zum Ziele.

Carbaminsäurechlorid zerfällt beim Destillieren, wie Gattermann<sup>14)</sup> aus Dampfdichtemessungen schloß, in Cyansäure und Chlorwasserstoff. Bei der Kondensation vereinigen sich diese wieder zum Carbaminsäurechlorid. Diese Bildungsweise aus Cyansäure und Chlorwasserstoff liegt der ersten Darstellung des Carbaminsäurechlorids durch Wöhler aus Cyanaten und Salzsäure und der Gattermannschen Modifikation der „Harnstoffchloridsynthese“ durch Überleiten von Chlorwasserstoff über erhitzte Cyanursäure zugrunde.

Versuche in unserem Laboratorium, das sich seit einiger Zeit mit der Additionsfähigkeit der C=N-Doppelbindung der wasserfreien Cyansäure beschäftigt, zeigten, daß sowohl das Chlorid wie das Fluorid und Bromid der Carbaminsäure leicht auf dem Wege der direkten Anlagerung der Halogenwasserstoffsäuren an Cyansäure zugänglich sind.

<sup>9)</sup> B. **73**, 127 [1940]; **68**, 912 [1935].

<sup>10)</sup> Wöhler, A. **45**, 357 [1843].

<sup>11)</sup> Shih-Chang Li, Dissertat. Breslau 1937 (D 2).

<sup>12)</sup> Gattermann, A. **244**, 29 [1888].

<sup>13)</sup> Franz. Pat. 746596; C. **1933** II, 1761.

<sup>14)</sup> Gattermann u. Rossolyma, B. **23**, 1190 [1890].

Das physikalische und chemische Verhalten der Carbaminsäurehalogenide läßt erkennen, daß die Anlagerung der Halogenwasserstoffsäuren an die Cyansäure nur locker ist, d. h. zu einem Gleichgewicht führt, das in geeigneten Lösungsmitteln und bei höherer Temperatur weit auf Seiten der Dissoziationsprodukte liegt. Vom Bromid über das Chlorid zum Fluorid zeigt sich dabei eine deutliche Abstufung. Die Stabilität der Halogenide wächst mit der Polarität der angelagerten Halogenwasserstoffsäure, denn je stärker diese ist, um so leichter erfolgt die mit der Addition verbundene weitere Polarisierung der polaren C=N-Doppelbindung. Die damit gegebene Variation des chemischen Verhaltens des Chlorids nach zwei verschiedenen Richtungen dürfte den praktischen Verwendungsbereich erweitern.

Die Darstellung des Carbaminsäurefluorids erforderte wegen der heftigen Reaktion Verdünnung der beiden Säuren mit Äther, das Bromid konnte direkt aus gasförmigem Bromwasserstoff und gekühlter flüssiger Cyansäure erhalten werden.

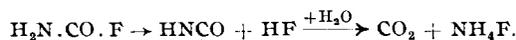
Die seidenglänzenden Krystalle des Carbaminsäurefluorids, die sich leicht in Äther und Dioxan, fast nicht in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform lösen, sind in Platin oder Kupfergefäßen wochenlang ohne Veränderung haltbar. Sie schmelzen bei 46—47° klar. Die Schmelze kann kurze Zeit höher erhitzt werden. Erst bei 60—70° setzt Polymerisation unter Gasentwicklung ein. Reines sublimiertes Bromid schmilzt bei 27° scharf und zunächst ebenfalls klar, die Polymerisation beginnt jedoch rascher. Überschüss. Cyansäure erhöht die Zersetzlichkeit sehr stark. Es muß unter Kühlung aufbewahrt werden.

An feuchter Luft riecht das Fluorid nur schwach stechend nach Cyansäure und Flußsäure, das Bromid raucht dagegen stark. Carbaminsäurefluorid zeigt zwar in gefrierendem Dioxan normales Molekulargewicht<sup>15)</sup>, seine Umsetzungen mit Ammoniak, Laugen oder Wasser führen aber analog denen des Bromids stets zu Reaktionsprodukten der durch Dissoziation gebildeten freien Cyansäure und Flußsäure.

So fällt trocknes Ammoniak aus der äther. Lösung des Fluorids wie des Bromids quantitativ Ammoniumhalogenid und -cyanat und nicht etwa Harnstoff.

Ebenso liefert die Reaktion mit wäßr. Alkalilaugen nicht carbaminsäure Salze, sondern Alkalicyanate und -halogenide. Während sich das Fluorid ohne auffallende Erscheinungen in Laugen quantitativ zu Fluorid und Cyanat löst, sind nach der sehr heftig verlaufenden Auflösung des Bromids auch in geschlossenem Gefäß nur 60—70% der Cyansäure als Cyanat zu isolieren. Das übrige ist zu Kohlendioxyd und Ammoniak hydrolysiert.

Wasser löst das Fluorid zunächst ruhig. Starke Lösungen riechen anfänglich nach Cyansäure und beginnen erst nach einigen Minuten langsam Kohlendioxyd abzugeben. Die ausreagierte Lösung enthält in theoretischer Menge Ammoniumfluorid:



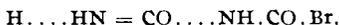
Das Bromid reagiert mit Wasser analog, aber äußerst heftig unter stürmischer Entwicklung von CO<sub>2</sub> und dichten Nebeln von Bromwasserstoff.

<sup>15)</sup> Im Gegensatz zu den später zu beschreibenden, viel lockereren Anlagerungsprodukten von Carbonsäuren an Cyansäure, deren Molekulargewicht in Dioxan auf vollkommenen Zerfall hinweist.

Verlaufen diese Reaktionen über freie Cyansäure, so ist anzunehmen, daß ein gleiches für die Umsetzungen der Carbaminsäure-halogenide mit Alkoholen gilt, die zu Urethanen führen.

Phenol<sup>16)</sup> steht in seiner Anlagerungstendenz an die C=N-Bindung der Cyansäure zwischen der von HF und HBr. Während aus einer nicht zu verdünnten äther. Lösung von Carbaminsäurebromid auf Zusatz von Phenol nach wenigen Minuten Carbaminsäurephenylester krystallisiert, enthielt eine ebensolche Lösung von Carbaminsäurefluorid selbst nach 2-wöchigem Stehenlassen in einer Platinflasche nur wenige % des zu erwartenden Esters.

Die unterschiedliche Dissoziation erklärt auch die verschiedene Beständigkeit der äther. Lösungen der Carbaminsäurehalogenide. Die Fluoridlösung ist in verschlossenen Platingefäßen wochenlang haltbar. Auch Glasgefäße werden nur langsam angegriffen. Zwischen Zimmertemperatur und  $-80^{\circ}$  kann es aus Äther in schönen Nadeln krystallisiert werden. Die Bromidlösung beginnt schon langsam bei  $-30^{\circ}$ , sofort bei Raumtemperatur, ein weißes Pulver von Allophansäurebromid und dessen höheren Homologen abzuscheiden: Carbaminsäurebromid addiert sich an Cyansäure usw.<sup>17)</sup>:



### Beschreibung der Versuche.

#### I) Carbaminsäurefluorid.

Darstellung: In einem zylindrischen Kupfergefäß mit Normalschliff wurden 10 ccm trockner Fluorwasserstoff verflüssigt und unter möglichstem Ausschluß von feuchter Luft bei  $-80^{\circ}$  mit 10 ccm wasserfreiem Äther verdünnt. Zu dieser Lösung kondensierte man weiter an einer Vakuumapparatur aus einem zweiten Schliffgefäß eine Lösung von 10 ccm Cyansäure<sup>16)</sup> in dem gleichen Volumen Äther mittels einer Äther-Kohlensäuremischung. Die beträchtliche Reaktionswärme machte sich auch hier noch durch Aufschäumen der Kältemischung bemerkbar. Hierauf wurde durch Vertauschen der beiden Dewargefäße ( $-10^{\circ}$  und  $-80^{\circ}$ ) der Äther und der geringe Cyansäureüberschuß abdestilliert. Die überschüss. Cyansäure verhinderte die Verätzung der Glasapparatur.

Reinigung durch Sublimation: Festes Carbaminsäurefluorid greift Glas nur langsam an, aber das bei der Reaktion gebildete Wasser hydrolysiert neue Mengen. Bei der Reinigung wurde deshalb das Sublimat auf Metall aufgefangen. In Abbild. 1 ist R das Kupfergefäß mit dem Rohprodukt, K ein polierter Kupferstab. Alle übrigen Teile bestehen aus Glas. Der Schliff P führt über eine Gefriertasche für den Sublimationsverlauf und ein Gefäß mit Aktivkohle\* zu einer Quecksilberdampfstrahlpumpe. Der Kupferstab wird

<sup>16)</sup> Schon in der II. Mitt., A. 535, 276 [1938], wurde darauf hingewiesen, daß sich Carbaminsäure-phenylester mit verd. Lauge unter Bildung von Alkalicyanat titrieren läßt, da auch hier in dem Additionsleichgewicht



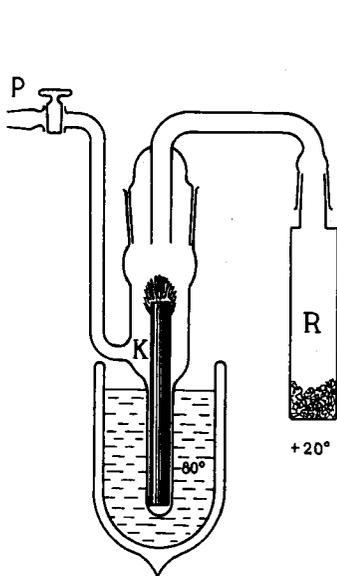
merklich Cyansäure vorhanden ist.

<sup>17)</sup> Analog dieser Reaktion kann man aus Carbaminsäurechlorid, das sich auch hier zwischen Fluorid und Bromid einreihet, durch Erwärmen mit oder ohne indifferente Lösungsmittel Allophansäurechlorid und Biuretkohlensäurechlorid darstellen. Dtsch. Reichs-Pat. der Vereinigten Chininfabriken Zimmer und Co., C. 1911 II, 1285.

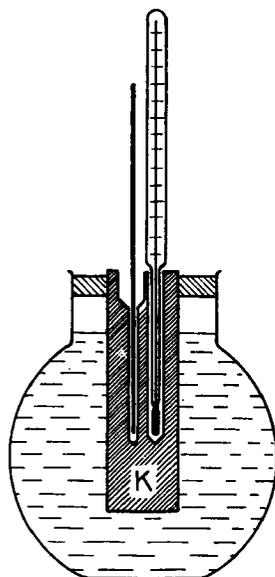
<sup>18)</sup> Linhard, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 236, 200 [1938].

nur in dem engen Teil des Glasrohres gekühlt. Er bedeckt sich im Laufe der Sublimation mit einer strahligen krystallinen Haube seidenglänzender Krystalle; an den Glasteilen der Apparatur wird nichts kondensiert. Über Nacht waren so 5—10 g Sublimat zu erhalten, das in verschlossenen Platin- oder Kupfergefäßen im Exsiccator aufbewahrt wurde.

Schmelzpunkt: Da Carbaminsäurefluorid bei längerer Berührung Glas angreift, wurde zur Kontrolle ein Schmelzpunktsapparat aus Metall gebaut (Abbild. 2). K ist ein Kupferstab, in dessen engerer Bohrung (1 bis 2 mm) die Substanz mit einem passenden Kupferdraht leicht festgedrückt wird. Der Schmelzpunkt zeigt sich durch Einsinken des Drahtes an. Bei



Abbild. 1.  
Apparatur zur Reinigung von Carbaminsäurefluorid durch Sublimation.



Abbild. 2. Schmelzpunktsapparat aus Metall für Carbaminsäurefluorid.

einer Temperatursteigerung von  $1\frac{1}{2}$  Min. ergaben Vergleichsbestimmungen bekannter Substanzen in Glasröhrchen gute Übereinstimmung. (Bei Serienbestimmungen könnte das Einsinken durch eine elektrische Alarmanordnung angezeigt werden.) Der Schmelzpunkt des Carbaminsäurefluorids ergab sich in diesem Apparat wie in Glas zu  $47^{\circ}$ .

Zersetzung durch verdünnte Lauge: Im Platintiegel gewogenes Carbaminsäurefluorid wurde in überschüss. *n*-NaOH gelöst und der Alkaliüberschuß mit *n*-Salpetersäure zurücktitriert (Phenolphthalein). Nach Vorversuchen stört Alkalicyanat die Titration von Lauge nicht.

0.2805 g Sbst.: 19.73 ccm *n*-NaOH — 10.78 ccm *n*-HNO<sub>3</sub> = 8.95 ccm *n*-NaOH.  
Ber. 8.90 ccm.

Der Alkaliverbrauch entspricht also 2 Äquiv. pro Mol. Carbaminsäurefluorid. Zur Bestimmung des gebildeten Alkalicyanats wurde dieses aus der nun neutralen Lösung durch überschüss.  $n\text{-AgNO}_3$  gefällt und gewogen und der Silberüberschuß im Filtrat potentiometrisch mit  $n/_{10}\text{-KBr}$  titriert.

Gef. 4.46 ccm  $n\text{-AgNO}_3$ . Ber. 4.45 ccm.

Aus dem zur Fällung verbr. Silber und dem Gewicht des Silbercyanatniederschlags (0.6651 g) ergibt sich dessen Mol.-Gew. zu 149.1. Ber. für  $\text{AgNCO}$  149.9.

Zur Bestimmung des Fluorids wurde schließlich aus dem Filtrat vom Silbercyanat der Silberüberschuß mit Kaliumbromid gefällt und dann das Fluor als Calciumfluorid bestimmt.

Gef. 0.1730 g  $\text{CaF}_2$ . Ber. 0.1737 g.

Im ganzen errechnet sich aus den angegebenen Werten für  $\text{H}_2\text{N.CO.F}$  (63.02):

Aus der potentiometrischen Titration . . . . .	68.39 % $\text{HNCO}$ .	Ber. 68.26 %.
Aus dem Gewicht des $\text{AgNCO}$ . . . . .	68.06 % $\text{HNCO}$ .	Ber. 68.26 %.
Aus dem Gewicht des $\text{CaF}_2$ . . . . .	31.62 % $\text{HF}$ .	Ber. 31.75 %.

Die Hydrolyse durch verd. Lauge erfolgt also quantitativ zu Cyanat und Fluorid.

Zersetzung durch Wasser: Carbaminsäurefluorid wurde im Platintiegel in 10 ccm Wasser gelöst und die Lösung nach Beendigung der Gasentwicklung eingedampft. Das zunächst gebildete Ammoniumfluorid ging dabei in Ammoniumbifluorid über, das bei  $120^\circ$  getrocknet wurde.

0.4710 g Sbst.: 0.1952 g  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Ber. 0.2132 g.

Wie der Geruch zeigte, hatte sich aus der konz. Lösung mit der Kohlensäure etwas Cyansäure verflüchtigt. Eine zweite Probe wurde deshalb in einer Platinf flasche in 100 ccm Wasser gelöst, die Lösung nach einiger Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und das gebildete Ammoniak durch Destillation und Titration bestimmt.

0.2634 g Sbst.: 41.55 ccm  $n/_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . Ber. 41.80 ccm.

Reaktion mit Ammoniak: In die äther. Lösung von Carbaminsäurefluorid wurde unter Kühlung und Luftabschluß trocknes Ammoniak geleitet. Das gefällte Ammoniumcyanat und -fluorid wurden abgesaugt, mit Äther bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gewaschen, im Vakuumexsiccator getrocknet und gewogen.

0.2368 g Sbst.: 0.3633 g  $\text{NH}_4\text{OCN} + \text{NH}_4\text{F}$ . Ber. 0.3648 g.

Aus der Lösung dieser Salze in Wasser wurde wie bei der Zersetzung des Carbaminsäurefluorids mit Lauge das Cyanat potentiometrisch und gravimetrisch bestimmt.

Gef. 37.42 ccm  $n/_{10}\text{-AgNO}_3$ . Ber. 37.58 ccm.

Aus dem zur Fällung verb. Silber und dem Gewicht des Silberniederschlags (0.5560 g) ergibt sich dessen Mol.-Gew. zu 148.6. Ber. für  $\text{AgNCO}$ : 149.9.

Molekulargewicht: Die kryoskopische Konstante von reinstem Dioxan wurde mit Naphthalin zu 4.69 gefunden.

0.2143 g Sbst. in 22.13 g Dioxan:  $\Delta t = 0.700^\circ$ .

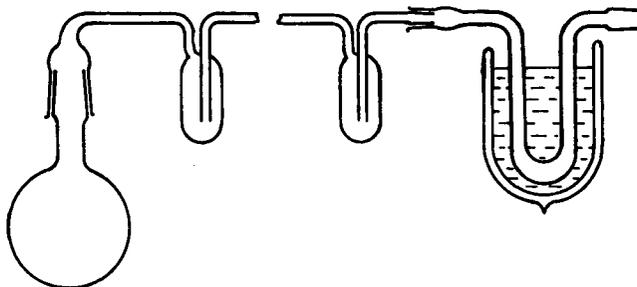
$\text{NH}_2\text{CO.F}$ . Ber. Mol.-Gew. 63.0. Gef. Mol.-Gew. 64.9.

## II) Carbaminsäurebromid.

Darstellung: In einer Schliffapparatur wird unter Ausschluß von feuchter Luft ein langsamer Strom von Bromwasserstoff in 10 ccm Cyansäure von  $-80^{\circ}$  geleitet, die sich in einem Rundkolben von 200 ccm befindet. Trockner Bromwasserstoff wird aus den gereinigten Elementen am Platinkontakt dargestellt. Sobald der Kolbeninhalt anfängt, sich zu verfestigen, schüttelt man von Zeit zu Zeit heftig und erhält dann ein bröseliges Reaktionsgut. Andernfalls bekommt man fest an der Wand sitzende Krusten, die nur sehr langsam zu Ende reagieren und wegen der schlechten Ableitung der Reaktionswärme Polymerisationsprodukte enthalten. Über das schließlich trocken aussehende Pulver leitet man noch einige Stunden einen schwachen Bromwasserstoffstrom.

Das so erhaltene Carbaminsäurebromid ist sehr rein und löst sich bei  $-80^{\circ}$  fast klar in Äther. Es wurde in einer Äther-Kohlensäure-Kältemischung aufbewahrt. Die Proben für die Analyse und die Schmelzpunktsbestimmung wurden im Vak. sublimiert.

Sublimation: Wegen der Zersetzlichkeit des Carbaminsäurebromids und der damit verbundenen Schwierigkeit des Abwägens von Proben wurde das Sublimat in kleinen Anteilen aufgefangen, die je für eine Bestimmung Verwendung fanden. Abbild. 3: An den Kolben mit dem frisch dargestellten Carbaminsäurebromid, das während der Sublimation auf  $-10^{\circ}$  gehalten



Abbild. 3. Sublimationsvorrichtung für Carbaminsäurebromid.

wurde, schließen sich 6 kleine Vorlagen aus sehr dünnwandigem Glas, ein U-Rohr ( $-80^{\circ}$ ), eine Gefrierflasche mit Aktivkohle ( $-80^{\circ}$ ) und eine Quecksilberdampfstrahlpumpe an. Nach Vorwegnahme eines größeren Sublimationsvorlaufs im U-Rohr wurde in der benachbarten Vorlage bei  $-80^{\circ}$  eine passende Menge Sublimat aufgefangen und dann durch Untersetzen je eines weiteren Dewar-Gefäßes auch die übrigen der Reihe nach gefällt. Schließlich wurde die Apparatur mit getrockneter Luft gefüllt, die Ansätze der Vorlagen möglichst nahe am Gefäß abgeschmolzen und in Äther-Kohlensäure aufbewahrt.

Die erste und letzte Fraktion einer Sublimation schmolzen in einem mechanisch gerührten Wasserbad übereinstimmend scharf bis  $27-27.5^{\circ}$  zu einer klaren, farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit, die beim sofortigen Abkühlen wieder kristallisierte. Beim Wiederanwärmen lag jedoch der Schmelzpunkt schon einen Grad tiefer. Wird die Substanz länger geschmolzen erhalten, so trübt sie sich alsbald und verwandelt sich schließlich in eine undurchsichtige weiße Masse.

Zersetzung mit Wasser. Brombestimmung: Eine auf Zimmer-temperatur angewärmte und gewogene Ampulle wurde in einem starkwandigen Erlenmeyerkolben mit Schliff unter 200 ccm Wasser durch Schütteln zertrümmert. Nach dem Absetzen der dichten Bromwasserstoffnebel wurden die z. Tl. feinstpulvrigen Glasscherben auf einen Glasfrittefiltertiegel gesammelt und im Filtrat das Bromid potentiometrisch mit Silbernitrat titriert.

0.7092 g Sbst.: 56.96 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

H<sub>2</sub>N.CO.Br. Ber. Br 64.5. Gef. Br 64.2.

Reaktion mit wäßr. Lauge. Verhältnis: Bromid/Cyanat.

Eine nur kurz mit Wasser abgespülte Ampulle wurde im Schliffkolben unter 100 ccm  $n_{10}$ -NaOH von 0° zerschmissen. Nach dem Verschwinden der Bromwasserstoffnebel wurde die Lösung mit Schwefelsäure und Phenolphthalein neutralisiert, das Bromid potentiometrisch mit  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> bestimmt, hierauf mit einem Überschuß von Silbernitrat auch das Cyanat gefällt und im Filtrat von den Silbersalzen der Silberüberschuß mit  $n_{10}$ -KBr potentiometriert.

Verbr. für Br': 11.43 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>; für OCN': 7.80 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>=68.2% des Bromids. Ber. 100.

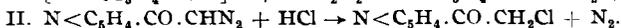
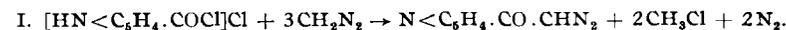
Zwei ähnliche Ansätze mit 100 ccm  $n_{10}$ -NaOH bzw. 50 ccm  $n$ -NaOH ergaben für das Cyanat 31.6 bzw. 65.7% des Bromids.

### 35. Alfred Dornow: Über die Einwirkung von Diazomethan auf Säurechloride der Pyridinreihe.

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

(Eingegangen am 12. Februar 1940.)

Kürzlich<sup>1)</sup> wurde die Einwirkung von Diazomethan auf Pyridin-carbonsäurechloride beschrieben und gezeigt, daß, wie auch sonst<sup>2)</sup>, bei der Reaktion von Diazomethan mit Säurechloriden Diazoacetyl-Derivate entstehen, wenn das Säurechlorid allmählich zu überschüss. Diazomethan gegeben wird (I).



In dieser Weise wurden 3-Diazoacetyl-pyridin und sein 2-Methyl-Derivat erhalten. Neben dieser Umsetzung (I) kann noch eine Zersetzung des primär gebildeten Diazoketons durch Chlorwasserstoff einhergehen, wobei ein Chlorketon entsteht<sup>3)</sup>. Diese Reaktion (II) tritt im wesentlichen auf, wenn bei Zimmertemperatur Diazomethan nach und

<sup>1)</sup> P. Baumgarten u. A. Dornow, B. **73**, 44 [1940]; A. Dornow, B. **73**, 156 [1940].

<sup>2)</sup> Vergl. F. Arndt, B. Eistert u. W. Partale, B. **60**, 1364 [1927]; F. Arndt u. J. Ammende, B. **61**, 1122 [1928]; F. Arndt u. B. Eistert, C. **1937** II, 4390.

<sup>3)</sup> Vergl. H. Staudinger u. Ch. Mächling, B. **49**, 1975 [1916]; M. Nierenstein, Journ. chem. Soc. London **1915**, 1491; Amer. chem. Journ. **46**, 2554 [1924] u. **47**, 1728 [1925]; F. Arndt u. J. Ammende, B. **61**, 1122 [1928].