

Über die Reaktion von Brom mit Silbercyanuraten

Von

W. Gottardi

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 5. April 1967)

Tri- und Disilbercyanurat reagieren mit trockenem Brom zur Tri- bzw. Dibromoisocyanursäure und AgBr. Monosilbercyanurat hingegen liefert nicht die erwartete Monobromoisocyanursäure. Es werden einige Eigenschaften und Reaktionen der erstmals beschriebenen Tribromoisocyanursäure angegeben.

Tri- and disilver cyanurate react with dry bromine to tri-resp. dibromo-isocyanuric acid and AgBr. Mono-silvercyanurate does not give the expected mono-bromoisocyanuric acid. Some properties and reactions of the new compound, tribromo-isocyanuric acid, are reported.

Die Umsetzung von reaktiven Halogeniden wie Methyljodid¹ bzw. Acetylchlorid² mit Trisilbercyanurat ist schon lange bekannt und führt zur Trimethyl- bzw. Triacetylisocyanursäure.

Auf der Suche nach einer Methode zur Darstellung von Tribromoisocyanursäure, die, wie wir zeigen konnten³, im wäßrigen System nicht darstellbar ist, fanden wir, daß Trisilbercyanurat auch mit elementarem Brom zur Reaktion gebracht werden kann, wobei Tribromoisocyanursäure und Silberbromid entstehen.

Disilbercyanurat reagiert ebenfalls mit Brom zur bereits bekannten Dibromoisocyanursäure³. Die Umsetzung von Monosilbercyanurat mit Brom führte hingegen nicht zur erwarteten Monobromoisocyanursäure, sondern im wesentlichen zu einem Gemisch aus Cyanursäure und AgBr.

¹ A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2796 (1885).

² J. Ponomarew, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 3273 (1885).

³ W. Gottardi, Mh. Chem. **98**, 507 (1967).

Zur Bromierung wurden die scharf getrockneten Silbersalze bei 130—150° einem mit Stickstoff verdünnten Strom von Bromgas ausgesetzt. (Mit flüssigem Brom reagiert Disilbercyanurat bei Zimmertemp. nur sehr langsam, während Trisilbercyanurat selbst bei Eiskühlung damit so heftig reagiert, daß sich das Reaktionsprodukt zersetzt.) Die Bromaufnahme lag beim Di- und Tri-Silbersalz zwischen 85—90% der theoretisch möglichen, beim Monosilbercyanurat maximal bei 50% d. Th. Das Reaktionsprodukt war nicht oxydierend, enthielt also keine N—Br-Bindung und wurde nicht weiter untersucht. Die Bromierungsprodukte wurden mit Aceton getrennt, worin die Bromderivate der Cyanursäure ausgezeichnet löslich, Silberbromid und nicht umgesetzte Ausgangsprodukte hingegen nicht löslich sind.

Die Darstellung der Silbersalze wurde zum Teil nach den nicht sehr ausführlichen Angaben von *Hantzsch*^{4, 5} vorgenommen, zum Teil wurden eigene Wege beschritten.

Trisilbercyanurat, das nach *Hantzsch* als feines amorphes Pulver gewonnen wurde, ist für eine Bromierung gut geeignet. Die Feststellung von *Hantzsch*, daß Trisilbercyanurat in Ammoniak bzw. warmem Eisessig gut löslich ist, konnten wir nicht bestätigen. Hingegen fanden wir, daß die Substanz wie auch die anderen beiden Silbersalze in halbkonzentrierter Salpetersäure gut löslich sind.

Abweichend von *Hantzsch* wurde Disilbercyanurat nicht aus Dinatriumcyanurat dargestellt, sondern durch Neutralisation mit Ammoniak aus einer heißen salpetersauren Lösung von Silbernitrat und Cyanursäure (im molaren Verhältnis von 2 : 1) ausgefällt. Auf diese Weise wurde die zur Kristallisation neigende Substanz in möglichst feinteiliger Form erhalten.

Monosilbercyanurat wurde aus einer ammoniakalischen Cyanursäurelösung in der Kälte mit Silbernitrat gefällt. Das ausfallende Produkt enthält ungefähr ein Mol Ammoniak gebunden, das zum Teil beim Trocknen im Vakuum über P₂O₅, zum Teil aber erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° C weggeht. Eine ähnliche Erscheinung hat auch *Wöhler*⁶ bei der Verbindung Ag₂HN₃C₃O₃ · 2NH₃ beobachtet, die oberhalb 60° C Ammoniak zu verlieren beginnt, jedoch erst bei Temp. zwischen 200 und 300° C ammoniakfrei wird.

Ein nach *Hantzsch*⁵ durch Fällen einer mit NH₃ genau neutralisierten Cyanursäurelösung dargestelltes Produkt war durch einen zu niederen Silbergehalt und eine schlechte Ausbeute gekennzeichnet. Monosilbercyanurat weist von den drei Silbersalzen die geringste Stabilität auf. So geht es, aufgeschlämmt in einer siedenden Ammoniaklösung, in Disilbercyanurat über. Deshalb kann Monosilbercyanurat nur in der Kälte darge-

⁴ A. *Hantzsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 151 (1906).

⁵ A. *Hantzsch* und H. *Bauer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1006 (1905).

⁶ F. *Wöhler*, Ann. Chem. Pharmac. **62**, 244 (1847).

stellt werden. Beim trockenen Erhitzen über 200° C findet ebenfalls Zersetzung zu Disilbercyanurat und Cyanursäure statt. Letztere kann im Vakuum absublimiert werden, wobei reines Disilbercyanurat zurückbleibt.

Aus dem IR-Spektrum ist ersichtlich, daß Monosilbercyanurat eine einheitliche Verbindung und kein äquimolekulares Gemisch von Cyanursäure und Disilbercyanurat ist, eine Tatsache, die aus der Analyse allein nicht hervorgeht.

Von den beiden erhaltenen Bromderivaten der Cyanursäure ist die Dibromoisocyanursäure bereits auf einem anderen Weg (Reaktion einer wäßrigen Lösung von Dilithiumcyanurat mit Brom) dargestellt und sind ihre wichtigsten Eigenschaften und Reaktionen schon eingehend beschrieben worden³.

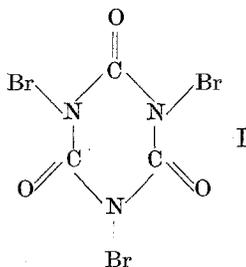
Die Tribromoisocyanursäure

Die Eigenschaften dieser, unseres Wissens zum erstenmal rein dargestellten Verbindung sind denen der Dibromoisocyanursäure sehr ähnlich. Wie letztere zeigt sie mit einem Zersetzungspunkt von 320—325° C, eine für N—Br-Verbindungen ungewöhnlich hohe thermische Stabilität (Zersetzungspunkt der Dibromoisocyanursäure 307—309° C) und übertrifft darin die bei 200° C sich zersetzende Trichloroisocyanursäure beträchtlich. Auf Grund dieser hohen Stabilität kann sie im Vakuum (1 mm Hg) bei 230—250° C sublimiert werden. Die Sublimierfähigkeit betrifft allerdings nur die isolierte Verbindung. Das bei der Darstellung anfallende Gemisch von Tribromoisocyanursäure und Silberbromid kann durch Vakuumsublimation nicht getrennt werden (Zersetzung unter Bromentwicklung). Während die Dibromoisocyanursäure durch Umkristallisation aus heißem Bromwasser gereinigt werden kann, zersetzt sich die Tribromoisocyanursäure dabei zum Teil. So liegt nach dreimaligem Umkristallisieren die reine Dibromoverbindung vor. Umkristallisierungsversuche aus organischen Lösungsmitteln führten ebenfalls zu keinem Erfolg. Eine Reinigung ist nur durch Vakuumsublimation möglich.

Das IR-Spektrum (starke C=O-Bande bei 1730 cm⁻¹) sowie die bei etwa 90° mit Chlor einsetzende und quantitativ verlaufende Reaktion zu Trichloroisocyanursäure, weisen die Tribromverbindung als ein Derivat der Isocyanursäure, mit an den Stickstoff gebundenen Substituenten aus.

Die Löslichkeit in Aceton, Methyläthylketon, DMF und Acetonitril ist bei Zimmertemperatur gut, jedoch zersetzen sich diese Lösungen bei längerem Stehen, vor allem bei erhöhter Temperatur. In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist die Verbindung ohne Zersetzung löslich. Diese Lösungen eignen sich, nach Verdünnen mit Eis, zur jodometrischen Bestimmung des Bromgehaltes. Die jodometrisch bestimmte Reinheit beträgt 98%. Substanzen mit reaktivem Wasserstoff rufen Zersetzung zu Cyanursäure hervor. Besonders stürmisch verläuft die Reaktion mit

Ammoniak. Als Endprodukt der Zersetzung wurde jeweils Cyanursäure in quantitativer Ausbeute gefunden. Dieser Befund sowie die Reaktion mit Chlor zur Trichloroisocyanursäure, das IR-Spektrum und die Analyse erlauben es, die Verbindung als Tribromoisocyanursäure (I) zu identifizieren.



Experimenteller Teil

Umsetzung von Trisilbercyanurat mit Brom

Durch ein mit 4,5 g (0,01 Mol) Trisilbercyanurat beschicktes U-Rohr wurde bei 130° C im langsamen Strom getrocknetes (P₂O₅) und mit N₂ verdünntes Bromgas bis zur Gewichtskonstanz durchgeleitet. Die Reaktion konnte am Hindurchwandern einer gelbgefärbten Reaktionszone deutlich verfolgt werden; Bromaufnahme: 4,3 g (89,6% d. Th.).

Das gelbgefärbte Bromierungsprodukt wurde 6mal in 30 ml Aceton/CCl₄ (1 : 2) aufgeschlämmt, abfiltriert und das klare Filtrat im Vak. bei 10° C auf 30 ml eingengt, wobei die Tribromoisocyanursäure in Form nadeliger Kristalle ausfiel. Das Produkt wurde abfiltriert, mit wenig CCl₄ gewaschen und 1 Stde. im Vak. (0,05 Torr) bei 100° C getrocknet. Schmp. (Zers.) 320—325° C (in N₂-Atmosphäre). Ausb. 2,7 g (73,7%, bez. auf Ag₃N₃C₃O₃). Die Analysenprobe wurde durch 3malige Sublimation (1 mm Hg, 230—250° C) gereinigt.

Br₃N₃C₃O₃. Ber. C 9,84, N 11,47, Br 65,5.

Gef. C 9,93, N 11,77, Br 64,15 (gravimetr.).
64,3 (jodometr.).

Umsetzung von Disilbercyanurat mit Brom

Die Umsetzung erfolgte ganz analog der von Tribromoisocyanursäure, wobei als Ausgangssubstanz 5 g (0,0146 Mol) Disilbercyanurat eingesetzt wurde. Die Reaktionstemp. betrug 150° C. Bromaufnahme: 4,2 g (90% d. Th.). Das gelbgefärbte Bromierungsprodukt wurde 3mal mit 30 ml absol. Aceton aufgeschlämmt, abfiltriert und das klare Filtrat im Vak. bei 20° C zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde zur vollständigen Entfernung des Lösungsmittels noch 1 Stde. bei 0,05 Torr auf 100° C erhitzt. Schmp. (Zers.) 307 bis 309° C (in N₂-Atmosphäre). Ausb. 3,1 g (74%, bez. auf Ag₂HN₃C₃O₃).

Br₂HN₃C₃O₃. Ber. C 12,56, H 0,35, N 14,65, Br 55,7.

Gef. C 12,42, H 0,33, N 14,83, Br 55,02.

Darstellung von Trisilbercyanurat

Zur siedenden Lösung von 5,3 g Cyanursäure und 5,3 g NaOH in 500 ml Wasser wurden unter starkem Rühren 20,4 g AgNO₃ gelöst in 60 ml H₂O,

langsam zugetropft; dann wurde noch 5 Min. bei Siedehitze weitergerührt. Nach Filtration wurde das weiße Silbersalz in 250 ml Wasser aufgeschlämmt und nach intensivem Schütteln (Schüttelmaschine) die homogene Suspension mit Essigsäure genau neutralisiert. Hierauf wurde zentrifugiert, noch einmal mit 250 ml Wasser geschüttelt, abermals zentrifugiert und im Vak. über P_2O_5 getrocknet. Zur Entfernung der letzten Wasserspuren wurde 12 Std. bei 0,1 mm Hg auf $200^\circ C$ erhitzt. Ausb. 17,5 g (97% d. Th., bez. auf $AgNO_3$).

$Ag_3N_3C_3O_3$. Ber. Ag 71,96. Gef. Ag 71,3 (durch Glühen).

Darstellung von Disilbercyanurat

In 500 ml sied. Wasser wurden 15 g Cyanursäure aufgelöst, mit 34 g $AgNO_3$ versetzt und in der Siedehitze verd. HNO_3 zugegeben, bis eine klare Lösung entstand. Hernach wurde auf etwa $70^\circ C$ abgekühlt und mit verd. NH_3 vorsichtig neutralisiert, wobei Disilbercyanurat ausfällt. Das abfiltrierte Produkt wurde bei $220^\circ C$ im Trockenschrank getrocknet. Die in geringer Menge im Produkt vorhandene Cyanursäure wurde durch Vakuumsublimation bei $250^\circ C$ entfernt; Ausb. 31,3 g (92%, bez. auf $AgNO_3$).

$Ag_2HN_3C_3O_3$. Ber. Ag 62,9. Gef. Ag 62,7, 62,6 (durch Glühen).

Darstellung von Monosilbercyanurat

Zu einer kalten Lösung von 5,16 g Cyanursäure, 20 cm³ konz. NH_3 und 500 ml Wasser wurde unter Rühren eine Lösung von 6,9 g $AgNO_3$ in 200 cm³ Wasser zugetropft und der entstehende feinteilige Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt, mit 250 ml Wasser intensiv geschüttelt, zentrifugiert und im Vak. 3 Tage über P_2O_5 getrocknet; Ausb. 9,86 g.

Ag Ber. für $AgH_2N_3C_3O_3$ Ag 45,7.

Ber. für $AgH_2N_3C_3O_3 \cdot NH_3$ 42,6.

Ag Gef. (durch Glühen) 43,1.

Nach 24 Std. bei $200^\circ C$: Ag Gef. (durch Glühen) 45,1.

Die Vorschriften zur Darstellung der Silbersalze der Cyanursäure stellen eine Modifizierung der bereits von *Hantzsch*^{4, 5} angegebenen Methoden dar.

Herrn Univ.-Prof. Dr. E. Hayek, der diese Arbeit ermöglicht hat, danke ich für die großzügige Unterstützung.