

**Zur Chemie der Bromisocyanursäuren:
Eigenschaften und Reaktionen der Dibromisocyanursäure**

Von

W. Gottardi

Institut für Hygiene und Mikrobiologie, Universität Innsbruck, Österreich

Mit 2 Abbildungen

*(Eingegangen am 13. Dezember 1976;
in endgültiger Form am 10. Mai 1977)*

*On the Chemistry of the Bromoisocyanuric Acids: Properties and
Reactions of Dibromoisocyanuric Acid*

Of the bromo derivatives of isocyanuric acid, unknown until 1967, dibromoisocyanuric acid (*DBI*) has proved to be a particularly powerful brominating agent, which can be easily handled in the laboratory.

The chemistry of *DBI* has been studied in depth by determination of the hydrolysis and dissociation constants, the redox potential in aqueous solution, and by investigation of its thermal behaviour, reaction with alkali ions (salt formation) and tertiary nitrogen compounds (formation of complexes). Its superiority as a brominating agent to other N-bromo compounds derives from the highly positive character of the bromine. The differences between the chloro-, bromo- and iodoisocyanuric acids are discussed, and related to the respective N—halogene and C—N bonding strengths.

1. Einleitung

Von den Halogenderivaten der Isocyanursäure [1,3,5-Triazin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion] sind bisher Chlor-, Brom- und Jod-, jedoch keine Fluorderivate bekannt, die Chlorderivate bereits seit langem, und sie werden z. T. im großtechnischen Maßstab dargestellt. So finden Trichlorisocyanursäure und die Salze der Mono- und Dichlorisocyanursäure u. a. Verwendung in der Schwimmbad-Desinfektion und als desinfizierend wirkende Zusätze zu Wasch- und Reinigungsmitteln. Die Bromderivate sind, obwohl Versuche zu ihrer Darstellung bereits früher angestellt wurden¹⁻³, erst seit 1967 bekannt^{4, 5}. Trijodisocyanursäure, das einzige beständige Jodderivat, wurde 1969 das erstmalig beschrieben⁶.

Die von *Birkenbach* und *Linhard* durch Polymerisation der entsprechenden Halogenisocyanate erhaltenen und als Tribrom-⁷ bzw. Trijodisocyanursäure⁸ bezeichneten Produkte sind auf Grund der Beschreibungen keine reinen Verbindungen.

Von den drei möglichen Bromverbindungen sind nur Di- und Tribromisocyanursäure in reiner Form erhältlich, während Monobromisocyanursäure (*MBI*) nur in Gegenwart von Cyanursäure und Dibromisocyanursäure (*DBI*) beständig ist und daher nicht als Reinstanz isoliert werden kann⁴. Vor allem *DBI*, die zum Unterschied von Tribromisocyanursäure (*TBI*) sehr einfach dargestellt werden kann, hat sich als ein sehr starkes und vielseitig verwendbares Bromierungsmittel erwiesen, mit dem Reaktionen möglich sind, die mit Brom oder anderen Bromverbindungen nicht gelingen.

Ziel dieser Arbeit ist eine genauere Charakterisierung dieser Verbindung, von der einige Eigenschaften bereits an anderer Stelle⁴ beschrieben wurden. Weiters soll ein Überblick über die bisher bekannten Reaktionen und Verwendungsmöglichkeiten gegeben werden.

2. Darstellung

Zur Gewinnung von *DBI* sind bisher 2 Methoden bekannt: 1. Bromierung von Disilbercyanurat ($\text{Ag}_2\text{HN}_3\text{C}_3\text{O}_3$) im wasserfreien System⁵ und 2. Bromierung von Dilithiumcyanurat im wäbr. System⁴.

Um nach der letzteren und wesentlich einfacheren Methode ein reines Produkt zu erhalten, ist jedoch folgendes zu beachten: 1. Cyanursäure muß als Li-Salz (nicht Na- oder K-) vorliegen, 2. darf die Lösung nicht zu konzentriert sein ($< 0,1$ Mol/l) und 3. muß ein 50proz. Bromüberschuß eingesetzt werden. 1. und 2. hängen mit der begrenzten Löslichkeit der Alkalisalze der Cyanursäure und ihrer Mono- und Dibromderivate, 3. mit dem starken Hydrolysegrad von *DBI* zusammen (siehe 3.2.1.1.).

3. Eigenschaften

DBI fällt im wäbr. System als Dihydrat in Form von farblosen, dünnen rechteckigen Plättchen an, die oberflächlich leicht verwittern. Das nicht sehr fest gebundene Kristallwasser kann im Vak. über P_2O_5 (2—3 Tage) oder rascher im Trockenschrank bei $> 80^\circ\text{C}$ vollständig entfernt werden.

3.1. Thermisches Verhalten

Die *TGA*-Kurve (21 mg, $5^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 -Spülung) zeigt 2 Stufen: die erste beginnt knapp oberhalb der Raumtemperatur und endet bei 75°C ; sie entspricht dem Kristallwasserverlust. Die zweite Stufe

beginnt bei $\approx 220^\circ\text{C}$ und endet bei 320°C ; sie wird hervorgerufen durch ein Sublimieren von *DBI* bzw. Abdampfen der Zersetzungsprodukte.

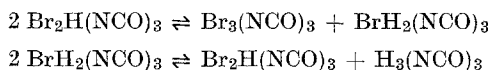
Im Schmelzpunktmikroskop ist Schmelzen unter Zersetzung bei $305\text{--}307^\circ\text{C}$ zu beobachten (in trockener Schutzgasatmosphäre). Durch Vakuumthermolyse konnten als Hauptprodukte der thermischen Zersetzung Bromisocyanat und Cyansäure nachgewiesen werden⁹:



Die überraschend hohe thermische Stabilität und die Bildung definierter Zersetzungsprodukte, die bei anderen N-Bromverbindungen (*NBS* und Bromantin* verkohlen über dem Schmelzpunkt) nicht beobachtet werden können, hängen mit dem Fehlen von C—H-Bindungen im *DBI*-Molekül zusammen.

3.2. Verhalten in Lösung

Die bei N-Bromverbindungen allgemein anzutreffende Bereitschaft, bereits bei niederen Temperaturen mit N—H-Funktionen unter Brom—Wasserstoff-Austausch¹⁰⁻¹³ zu reagieren, bewirkt, daß in Lösungen von *DBI* infolge von Disproportionierungsreaktionen neben *DBI* auch *TBI*, *MBI* und Cyanursäure in Lösung vorliegen:



Ähnliche Disproportionierungen konnten bei Verbindungen mit NHBr-Gruppen (N-Monobromamide und -amine) nachgewiesen werden¹⁰⁻¹².

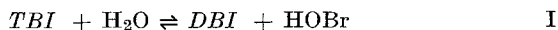
3.2.1. Wäßrige Lösungen

DBI ist in Wasser schwer löslich und bildet hierbei schwach saure und infolge hydrolytisch entstandener HOBr leicht gelblich gefärbte Lösungen, die stark oxydierend wirken. Die bei 20°C gesätt. Lösung enthält $\approx 6 \times 10^{-3}$ Mol *DBI*/l und zeigt den pH 3,8. Da wasserfreie *DBI* leichter löslich ist als *DBI* · 2 H₂O, wird ein konstanter Sättigungsgrad erst nach Ausfallen des Dihydrates erreicht. Mit steigendem pH-Wert (Alkalizugabe) nimmt die Löslichkeit zuerst ab, steigt — nach einem Löslichkeitsminimum bei \approx pH 6 — infolge Salzbildung stark an und wird dann von der Löslichkeit des entstehenden Salzes bestimmt (siehe 5.).

* 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin.

3.2.1.1. *Hydrolysenkonstante*

Auf Grund der Disproportionierungsreaktionen (siehe 3.2.) können für die wäßr. Lösung von *DBI* folgende Gleichgewichte formuliert werden (*Cy* = Cyanursäurerest).



Wie UV-Messungen ergaben, stellen sich die Gleichgewichte praktisch augenblicklich ein. Die Gleichgewichtskonstanten K_1 , K_2 und K_3 der Reaktionen I, II und III (= Hydrolysenkonstanten von *TBI*, *DBI* und *MBI*) können nicht bestimmt werden, da die Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Bromisocyanursäuren nicht bekannt sind.

Durch Messung der Extinktion bei 263 nm, dem Absorptionsmaximum von HOBr (Lit.¹⁴ $\lambda_{\max} = 261$ nm) von *DBI*-Lösungen verschiedener Konzentration kann jedoch eine effektive Hydrolysenkonstante \bar{K}_h auf Grund folgender Überlegungen bestimmt werden:

Unter den vereinfachenden Annahmen, daß $K_1 = K_2 = K_3 = K_h$ und daß bei 263 nm $\varepsilon_{TBI} = 1,5$ $\varepsilon_{DBI} = 3$ $\varepsilon_{MBI} = 3$ ε_{BrCy} ergibt sich mit $[BrCy] = [MBI] + 2 [DBI] + 3 [TBI]$ aus



und $[HCy] = [HOBr]$

$$\bar{K}_h = \frac{[HOBr]^2}{[BrCy]} \quad V$$

Weiters gilt

$$C = [HOBr] + [BrCy] \quad VI$$

und

$$E = \varepsilon_1 [HOBr] + \varepsilon_2 [BrCy] \quad VII$$

Aus V, VI und VII folgt:

$$\bar{K}_h = \frac{(C \cdot \varepsilon_2 - E)^2}{(E - \varepsilon_1 \cdot C)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$$

Hierbei sind C die Anfangskonzentrationen an N—Br-Funktionen (= $2 C_{DBI}$), E die Extinktion (Schichtdicke: 1 cm) der Lösung bei 263 nm, ε_1 und ε_2 die molaren Extinktionskoeffizienten von HOBr bzw. der N—Br-Funktion (die NH-Gruppe zeigt bei 263 nm keine Extinktion). Mit $\varepsilon_1 = 85,3$ (Lit.¹⁴; $\varepsilon_{261} = 93$) und den C - und E -Werten von 19 *DBI*-Lösungen verschiedener Konzentrationen (siehe 9.1.) wurden die beiden Un-

bekanntes \bar{K}_h und ε_2 nach einer Gradientenmethode durch Aufsuchen des Minimums der Funktion

$$F = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{i, \text{ber.}}}{C_{i, \text{gef.}}} - 1 \right)^2$$

bestimmt mit $\bar{K}_h = 8,8 \pm 2,4 \times 10^{-3}$ und $\varepsilon_2 = 119,7 \pm 0,4^*$.

Die Bromisocyanursäuren sind demnach stärker hydrolytisch gespalten als die Chlorisocyanursäuren (Trichlorisocyanursäure: $K_h = 6,71 \times 10^{-4}$; Dichlorisocyanursäure: $K_h = 3 \times 10^{-4}$; Monochlorisocyanursäure: $K_h = 1,9 \times 10^{-4}$ ¹⁵).

In Tab. 1 sind die aus \bar{K}_h und den Gl. (V) und (VI) berechneten Gleichgewichtskonzentrationen an HOBr in wäßr. DBI-Lösungen verschiedener Konzentrationen angegeben. Wie ersichtlich, ist unter 10^{-4} Mol/l praktisch vollständige Hydrolyse anzunehmen. Mit anderen Worten sind solche Lösungen in ihrem Oxydations- bzw. Bromierungsverhalten nicht von HOBr-Lösungen zu unterscheiden (siehe 2.1.3.).

Tabelle 1. Berechnete HOBr-Gleichgewichtskonzentrationen in wäßrigen DBI-Lösungen (in Mol/l)

$C_{\text{BrCy}} = 2 C_{\text{DBI}}$	10^{-1} a	10^{-2} a	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
[HOBr]	$2,56 \times 10^{-2}$	$5,96 \times 10^{-3}$	$9,06 \times 10^{-4}$	$9,89 \times 10^{-5}$	$9,99 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-6}$

a Übersätt. Lösung.

Auf die Darstellungsbedingungen wirkt sich der verhältnismäßig hohe Hydrolysegrad eher ungünstig aus. So muß bei der Darstellung im wäßr. Medium ein mindestens 50proz. Bromüberschuß angewandt werden⁴, um mit der durch Hydrolyse von Brom ($\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOBr} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$) entstehenden HOBr die Hydrolyse von DBI soweit zurückzudrängen, daß es nicht zum Ausfallen von MBI oder Cyanursäure kommt (Gl. II und III). Über die Ausnützung der Hydrolyse zur Darstellung von HOBr-Lösungen siehe 3.3.

3.2.1.2. Dissoziationskonstante

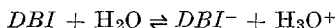
Auf Grund der Hydrolyse- und Disproportionierungsreaktionen ist eine exakte Bestimmung des pK_a von DBI nach den üblichen Methoden nicht möglich. Hingegen kann aus dem pH-Wert von DBI-Lösungen eine effektive Dissoziationskonstante näherungsweise berechnet werden unter der Annahme, daß von den im System DBI—H₂O denkbaren Molekelarten nur DBI, Cyanursäure und HOBr für die H₃O⁺-Konzentration verantwortlich sind.

* Herrn Prof. Dr. K. Kleboth danke ich für die Ausarbeitung des Rechenprogramms.

Die aus der Dissoziation der *DBI* entstehende H_3O^+ -Konzentration ist demnach:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{DBI} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{gesamt}} - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HOBr}} - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_3\text{Cy}}$$

Aus den Beziehungen



und

$$[DBI] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{DBI}$$

folgt

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{DBI}^2}{[DBI]}$$

Die zur Berechnung von $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HOBr}}$ und $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_3\text{Cy}}$ erforderlichen Gleichgewichtskonzentrationen $[\text{HOBr}]$ und $[\text{H}_3\text{Cy}]$ sowie $[DBI]$ wurden aus den Gl. (V) und (VI) und den Beziehungen $[\text{H}_3\text{Cy}] = \frac{1}{2} [\text{HOBr}]$ und $[DBI] = \frac{1}{2} [\text{BrCy}]$ berechnet.

Nach diesem Näherungsverfahren wurde aus den Konzentrationen und pH-Werten von 12 *DBI*-Lösungen ein $\text{p}K_a = 5,23 \pm 0,02$ gefunden (siehe 9.2.).

Wie zu erwarten, bewirkt der induktive Effekt der Bromatome eine Aciditätszunahme gegenüber Cyanursäure ($\text{p}K_a = 6,78^{16}$).

3.2.1.3. Redoxpotential

Abb. 1 und 2 zeigen den Verlauf des Redoxpotentials von *DBI*, *HOBr* und Br_2 in wäßr. Lösung in Gegenwart von Bromid mit den Anfangskonzentrationen $[\text{Br}^+] = [\text{Br}^-] = 5 \times 10^{-3}$ bzw. 5×10^{-4} Mol/l im pH-Bereich 0—10 (siehe 9.4.).

Der Verlauf der Kurven zeigt z. T. eine unterschiedliche pH-Abhängigkeit der untersuchten Substanzen, vor allem im sauren Bereich. Im einzelnen kann folgendes entnommen werden:

1. Während bei eindeutig definierten Redoxsystemen eine lineare pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials gefunden wird¹⁷, handelt es sich hier um jeweils pH- und konzentrationsabhängige Hydrolysen- und Dissoziationsgleichgewichte (z. B. $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{HOBr}$; $\text{HOBr} \rightleftharpoons \text{OBr}^- + \text{H}^+$) mit mehreren Redoxsystemen (z. B. Br_2/Br^- , HOBr/Br^- , OBr^-/Br^- usw.), die einerseits zu einem nichtlinearen Zusammenhang führen und andererseits bewirken, daß z. B. im sauren Bereich in der verd. Lösung höhere Potentialwerte gemessen werden.

2. Brom erreicht bei beiden Konzentrationen den Maximalwert bei pH 4, der sich bis pH 0 praktisch nicht mehr ändert. Es ist daher unter pH 4 ein weitaus schwächeres Oxydationsmittel als *DBI* und *HOBr*.

3. Von pH 4—10 zeigt *HOBr*, unter pH 4 hingegen *DBI* den höchsten Wert. Bei der niedrigeren Konzentration ist der Unterschied wesentlich geringer, was auf den höheren Hydrolysegrad zurückzuführen ist (siehe Tab. 1).

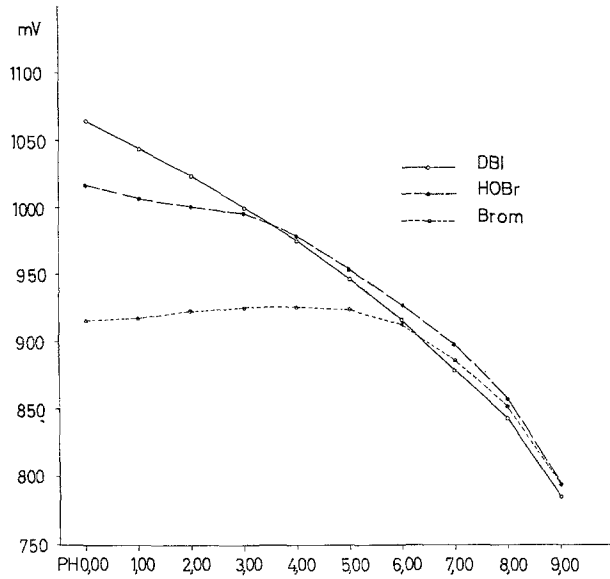


Abb. 1. Redoxpotentiale (Pt/ges. Kalomel) von *DBI*, *HOBr* und *Brom* in wäßr. Lösung; 20 °C. Anfangskonzentrationen: $[Br^+] = [Br^-] = 5 \times 10^{-8} \text{ Mol/l}$

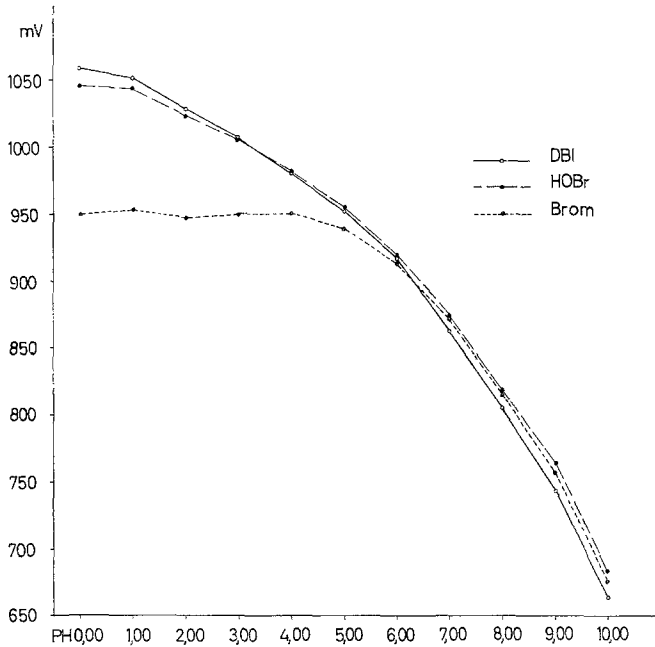


Abb. 2. Redoxpotentiale (Pt/ges. Kalomel) von *DBI*, *HOBr* und *Brom* in wäßr. Lösung; 20 °C, Anfangskonzentrationen: $[Br^+] = [Br^-] = 5 \times 10^{-4} \text{ Mol/l}$

4. Auf Grund der Dissoziation liegt *DBI* über pH 5,65 mehr und mehr als Anion vor (bei pH 6,65 zu 90%), das naturgemäß ein schwächeres Oxydationsmittel ist als die freie Säure, so daß im neutralen und alkalischen Gebiet *DBI* etwas schwächer oxydierend wirkt als Br_2 und HOBr .

3.2.2. Starke Mineralsäuren

DBI ist in starken Protonsäuren gut löslich (konz. H_2SO_4 : 0,5 Mol/l, Oleum: 0,7 Mol/l, FSO_3H : 1 Mol/l). Die starke Löslichkeitszunahme im Vergleich zu rein wäßr. Lösungen läßt auf ein basisches Verhalten in diesen Medien schließen.

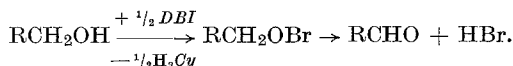
Die farblosen Lösungen zeigen das stärkste bisher bekannte Bromierungsvermögen für desaktivierte aromatische Verbindungen^{18, 19} [z. B. Perbromierung von Nitrobenzol in Oleum: Reaktionszeit: 1 Min. (!), Ausb. 93% d. Th.).

Eine Untersuchung der Bromierungsgeschwindigkeit in Schwefelsäuren des Konzentrationsbereiches 95—100% zeigte eine eindeutige Reaktivitätszunahme in Richtung 100proz. H_2SO_4 ¹⁸. Aus diesem Verhalten kann geschlossen werden, daß das eigentliche Bromierungs-Agens nicht HOBr bzw. seine konjugierte Säure, H_2OBr^+ , sein kann. Das Bromierungsvermögen des letzteren für stark desaktivierte Aromaten wurde bereits untersucht²⁰; es wird von *DBI* bei weitem übertroffen. Das höhere Redoxpotential von *DBI* in saurer wäßr. Lösung (siehe Abb. 1) steht mit diesen Erscheinungen in Einklang.

Da auch in den noch stärker sauren Medien (Oleum, FSO_3H) keine durch Solvolyse entstandene, bromhaltige Teilchen (Br_2^+ , BrOSO_2F) nachgewiesen werden können, ist die protonierte *DBI* als das eigentliche bromierend wirkende Agens zu betrachten. *DBI* als neutrale, nicht protonierte Verbindung wirkt z. B. auf Nitrobenzol selbst bei Siedehitze (210°) nicht bromierend.

3.2.3. Organische Lösungsmittel

DBI ist in apolaren Lösungsmitteln praktisch vollkommen unlöslich, in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Acetonitril, *DMF* hingegen gut löslich. Die Lösungen sind jedoch selbst bei Verwendung von p. A. Reagentien und Ausschluß von Licht und Wärme (Eisschrank) nicht haltbar. Mit *DMSO* findet heftige Zersetzung statt, in Alkoholen Solvolyse unter Bildung von Alkylhypobromiten. Infolge der Unbeständigkeit der letzteren resultiert jedoch ein vollständiger Verlust an Oxydationskapazität und Ausfallen von unlöslicher Cyanursäure.



Bei allen diesen solvolytischen Zersetzungsreaktionen zeigt *DBI* eine

auffallend höhere Reaktivität als andere N-Bromverbindungen. So reagiert *DBI* auch mit siedendem tert. Butylalkohol, während z. B. *NBS* und Bromantin aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert werden können.

4. Verwendung

Trotz ihrer hohen Reaktivität zeichnet sich *DBI* durch eine bemerkenswerte Stabilität aus, die sie zu einem einfach und gefahrlos handzuhabenden Laboratoriumsreagens macht.

4.1. Bromierungen

4.1.1. N—H-Verbindungen

Amine und Carbonsäureamide können mit *DBI* in einfachster Weise in die entsprechenden N-Mono- oder N,N-Dibromamide umgewandelt werden¹⁰⁻¹². Während diese Reaktionen, die zweckmäßigerweise im heterogenen System durchgeführt werden, bei Aminen auch mit anderen cyclischen N-Bromimiden (*NBS*, 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin u. a.) gelingen, ist die Bromierung von Carbonsäureamiden¹⁰ nur mit *DBI* möglich, die damit den Zugang zu einer Reihe bisher noch nicht dargestellter Verbindungen eröffnet (siehe Tab. 2).

4.1.2. C—H-Verbindungen

Während *DBI* unter normalen Reaktionsbedingungen weder die aliphatische noch die aromatische C—H-Bindung angreift, ist ihre konjugierte Säure — *DBI* in starken Protonsäuren (siehe 3.2.2.) — ein überaus wirksames und selektives Bromierungsmittel für desaktivierte aromatische Verbindungen^{18, 19} (siehe Tab. 2), die in diesen Medien ohne Zersetzung löslich sind. Nichtaktivierte aliphatische C—H-Bindungen von Seitenketten werden hierbei nicht angegriffen.

4.2. Desinfektionsmittel

Auf Grund seiner hohen Reaktivität mit Eiweißverbindungen zeigt *DBI* einerseits ein starkes keimtötendes Verhalten²¹, wird aber andererseits durch Reaktion mit den unter normalen Desinfektionsbedingungen stets anwesenden gelösten Proteinbestandteilen (Eiweißbelastung) sehr rasch verbraucht²², so daß z. B. bei der hygienischen Händedesinfektion *DBI* gegenüber anderen, schwächer oxydierend wirkenden Halogenverbindungen, wie z. B. Chloramin-T, keine Vorteile bringt²¹. Hingegen läßt die hohe Reaktivität der *DBI* eine Wirksamkeit bei der Abtötung von Sporen erwarten, die z. T. gegenüber den meisten Halogenverbindungen eine hohe Resistenz aufweisen.

Tabelle 2. Mit DBI dargestellte Bromverbindungen

Ausgangsverbindung	Bromderivat	Ausb.	Reaktions- medium	Lit.
C—H-Bromierungen				
Acetophenon	m-Brom-	42	a	18
Benzaldehyd	Pentabrom-	95	a	19
Benzoessäure	m-Brom-	92	a	18
	Pentabrom-	94	a	19
Cumarin	Pentabrom-*	44	a	23
Chromon	5,6,8-Tribrom-*	57	a	23
2,4-Dinitrotoluol	6-Brom-	97	a	18
m-Dinitrobenzol	1-Brom-3,5-dinitro-	86	a	18
	Tetrabrom-	16,5	a	19
o-Dinitrobenzol	Tetrabrom-*	94	b	19
p-Dinitrobenzol	Tetrabrom-	85	b	19
Diphenylketon	Dekabrom-*	30,6	a	19
Melamin	Hexabrom-*	67,2	a	13
Nitrobenzol	m-Brom-	88	a	18
	Pentabrom-	93,5	a	19
Phthalsäure	Tetrabrom-	89	b	19
N—H-Bromierungen				
Acetamid	N-Monobrom-	82	c	12
	N,N-Dibrom-	94,5	d	10
Äthylendiamin	N,N,N',N'-Tetrabrom-*	80,4	d	11
Benzamid	N-Monobrom-	81	c	12
	N,N-Dibrom-*	95,3	d	10
Bernsteinsäurediamid	N,N,N',N'-Tetrabrom-*	48	d	10
Dichloracetamid	N-Monobrom-	96	d	12
	N,N-Dibrom-*	88,4	d	10
Formamid	N,N-Dibrom-*	94	d	10
Monochloracetamid	N-Monobrom-	97	d	12
	N,N-Dibrom-*	88,6	d	10
Methylamin	N,N-Dibrom-*	34	d	11
Propionamid	N-Monobrom-	85,4	c	24
Trichloracetamid	N-Monobrom-	95	d	12
Trifluoracetamid	N-Monobrom-	92,5	d	12
Trimethylacetamid	N-Monobrom-*	96	d	12

* Verbindung durch Bromierung mit DBI erstmals dargestellt.

a Konz. H₂SO₄.

b Oleum, FSO₃H.

c 1,2-Dichloräthan.

d Methylenchlorid.

4.3. Darstellung von HOBr-Lösungen

Die starke Hydrolyse von *DBI* (siehe 3.2.1.1.), die Nichtflüchtigkeit der Cyanursäure und ihrer Bromderivate sowie die Wasserdampf- flüchtigkeit der HOBr kann zur Darstellung reiner, Br₂- und Br⁻- freier HOBr-Lösungen ausgenützt werden. Im Wasserstrahlvakuum sind hierbei aus gesättigten *DBI*-Lösungen HOBr-Konzentrationen von $4 - 6 \times 10^{-3}$ Mol/l zu erzielen (siehe 9.3.).

5. Salze der *DBI*

Auf Grund seines aciden H-Atoms ist *DBI* zur Salzbildung befähigt. Die im allgemeinen schwerlöslichen und gut kristallisierenden Salze, die durch Versetzen einer Lösung des verhältnismäßig leicht löslichen Na-Salzes [dargestellt nach: $DBI + NaHCO_3 \rightarrow NaBr_2(NCO)_3 + CO_2 + H_2O$] mit den entsprechenden Kationen (in Form der Nitrate oder anderer Salze, deren Anionen nicht von *DBI* oxydiert werden) erhalten werden können, sind z. T. hinsichtlich ihrer Zusammensetzung schlecht reproduzierbar.

Wie die Analyse und das IR-Spektrum zeigen, enthalten einige von ihnen, z. B. die K- und Cs-Salze, wechselnde Mengen an Tribromisocyanursäure (*TBI*), die in das Kristallgitter eingebaut ist und durch Aceton, in dem *TBI* gut löslich ist, nicht herausgelöst werden kann. (Über das Vorliegen von *TBI* siehe 3.2.) Das stöchiometrische Verhältnis *DBI*-Salz zu *TBI* hängt hierbei sehr von den Bedingungen (Temperatur, Konzentration, Impfkörner u. a.) ab, unter denen die Kristallisation abläuft.

Als Beispiel sei die Cs-Verbindung genannt, die in Nadeln ausfällt und einen Bromgehalt von 44,7% aufwies [$CsBr_2(NCO)_3$: ber. 38,3% Br], der durch mehrmaliges Umkristallisieren auf 47,5% stieg. Da die Substanz neben *TBI* auch einen Kristallwassergehalt aufweist, ist eine genaue Zuordnung einer Summen- oder Strukturformel erschwert.

Die Kaliumverbindung, die bei der Reaktion von *DBI* (0,05—0,1 Mol/l) mit $KHCO_3$ im Molverhältnis 1:1 anfiel, zeigte einen Bromgehalt, der zwischen 44 und 55% schwankte [$KBr_2(NCO)_3$: ber. 49,18% Br]. Bei einem Molverhältnis 2:1 und in höherer Verdünnung (0,025 Mol *DBI*/l) wurde schließlich eine Kaliumverbindung ohne Kristallwasser und mit reproduzierbaren Analysenwerten erhalten von der Zusammensetzung $TBI[DBI]-K^+$ (siehe 9.5.).

Anders verhält es sich bei der Strontiumverbindung, die laut IR-Spektrum keine *TBI*, jedoch viel Kristallwasser enthielt. Die Analysenwerte der ebenfalls gut kristallisierenden Verbindung, die zwischen 36,5 und 38,0% Br schwankten ($Sr[Br_2(NCO)_3]_2$: ber. 48,48% Br), lassen auf 10—12 Moleküle Kristallwasser pro Formeleinheit schließen. Es gelang nicht, das Kristallwasser durch Erhitzen im Vak. ohne Zersetzung zu entfernen, so daß auch in diesem Fall kein genauer Einblick in die Stöchiometrie der Verbindung erzielt wurde.

*Die Molekülverbindung:**Tribromisocyanursäure—Kaliumdibromisocyanurat (TBI[DBI]-K⁺)*

Die in Wasser schwerlösliche Verbindung (0,4 g/l) kristallisiert in Form von feinen farblosen Nadeln, die aus heißem Wasser umkristallisiert werden können. Hierbei tritt unter Hydrolyse eine Gelbfärbung der Lösung (HOBr) ein, die beim Auskristallisieren wieder weitgehend verschwindet. Es gelang leider nicht, so große Kristalle zu züchten, die eine Röntgenstrukturanalyse und damit einen Einblick in die Struktur dieser interessanten Verbindung ermöglichen würden. Naheliegend ist eine „charge-transfer“-Wechselwirkung zwischen dem negativ geladenen Ringsystem des K-Salzes und dem elektronisch verarmten der *TBI*.

6. Addukte (Komplexverbindungen)

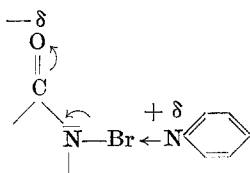
Eine Besonderheit von *DBI*, die in der Klasse der N—Br-Verbindungen nur noch bei *TBI* und Hexabrommelamin¹³ beobachtet wird, ist die Bildung von Addukten mit Acetonitril und aromatischen Stickstoffbasen (Pyridin, Chinolin, Acridin u. a.).

Die sehr gut kristallisierenden Komplexverbindungen sind unter Feuchtigkeitsausschluß bei Zimmertemperatur beständig. Durch vorsichtiges Erhitzen im Vak. (0,01 Torr, 120 °C) können sie praktisch zersetzungsfrei in die Bestandteile zerlegt werden.

Addukte mit aliphatischen tertiären Aminen, vor allem den Homologen des Trimethylamins, sind sehr zersetzlich und bei Zimmertemperatur nicht beständig. Primäre und sekundäre Amine werden augenblicklich oxydiert.

Die Addukte von Pyridin und Acetonitril, die genauer untersucht wurden, zeigen die Stöchiometrie *DBI* · 2 *Py* bzw. *DBI* · 2 CH₃CN und weisen im IR-Spektrum die nur leicht verschobenen Banden der Adduktpartner auf. Im Pyridinaddukt sind annähernd dieselben — komplexgebundenem Pyridin zuzuordnenden — Banden anzutreffen, wie sie auch im Addukt CH₃NJ₂ · 1 *Py* beobachtet wurden²⁵.

Die C=O-Bande der *DBI* zeigt im Addukt eine Frequenzerniedrigung um 30 cm⁻¹, was mit einer teilweisen Öffnung der C=O-Doppelbindung, hervorgerufen durch eine Elektronenverschiebung vom Pyridin-Stickstoff zum Carbonyl-Sauerstoff erklärt werden kann.



Auf Grund der Tatsache, daß einerseits das nicht basische Acetonitril als Adduktpartner wirkt und andererseits auch *TBI* Addukte bildet (siehe 7.),

läßt für *DBI* die — immerhin mögliche — Bindung eines Pyridinmoleküls durch Salzbildung über die NH-Funktion weniger wahrscheinlich sein. Zudem gibt das IR-Spektrum keinerlei Anhaltspunkte für das Vorliegen eines Pyridiniumions, so daß es sich bei den Addukten der *DBI* um 2 äquivalente „charge-transfer“-Bindungen handeln dürfte, wobei das positiv polarisierte Bromatom als Akzeptor und der Pyridin-Stickstoff als Donator fungieren.

7. Tribromisocyanursäure

TBI kann nur im wasserfreien System [Bromierung von $(\text{AgNCO})_3$] dargestellt werden⁵. Alle Versuche, $(\text{LiNCO})_3$ in wäßr. Lösung, selbst mit maximalem Br_2 -Überschuß, umzusetzen, führten nur zu *DBI*. Neben Hydrolyseeffekten (siehe 3.2.1.1.) sind hierfür sicher auch Löslichkeitsunterschiede verantwortlich (Geringe Löslichkeit des $\text{DBI} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ infolge von Wasserstoffbrücken).

Über die wichtigsten Eigenschaften und die Vakuumthermolyse von *TBI*, die zu Bromisocyanat führt, wurde bereits eingehend berichtet^{5, 9}. Wie *DBI* ist auch *TBI* zur Bildung von stabilen Addukten befähigt. So konnten mit Pyridin die Komplexverbindungen $\text{TBI} \cdot 2 \text{Py}$ und — bei großem Pyridinüberschuß — $\text{TBI} \cdot 3 \text{Py}$ isoliert werden.

Da bei Bromierungsreaktionen mit *TBI* (z. B. Monobromierung von Nitrobenzol) keine Steigerung der Reaktionsfähigkeit gegenüber *DBI* beobachtet werden kann²⁴ und auf Grund der komplizierteren Darstellung ist *TBI* weniger als Bromierungsmittel, sondern als Ausgangsverbindung zur Darstellung von Bromisocyanat⁹ von Bedeutung.

8. Diskussion

Die hohe Reaktivität von *DBI* bei den beschriebenen Reaktionen, in denen durchwegs Wasserstoff gegen Brom ausgetauscht wird (Bromierungen, Hydrolyse, solvolytische Zersetzung) sowie die Bildung und Stabilität von Komplexverbindungen (z. B. $\text{DBI} \cdot 2 \text{Py}$, $\text{TBI}[\text{DBI}]\text{-K}^+$) weist auf eine starke Positivierung der Bromatome hin, die durch die vergleichsweise hohe Elektronegativität des Cyanursäureringsystems bewirkt wird.

Der auffallende Reaktivitätsunterschied zu anderen, ähnlich aufgebauten N-Bromverbindungen — die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Monobromierung von Nitrobenzol in konz. H_2SO_4 ($[\text{Br}^+] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2]$) mit *DBI*, Bromantin und *NBS* z. B. verhalten sich wie 720 : 1,5 : 1,0¹⁸ — läßt auf beträchtliche Elektronegativitätsunterschiede der einzelnen Ringsysteme schließen, die mit der Anzahl an elektronenanziehenden Gruppen qualitativ erklärt werden können. (*DBI*: 3 C=O, 2 N—Br; Bromantin: 2 C=O, 2 N—Br; *NBS*: 2 C=O, 1 N—Br.)

Die Bromisocyanursäuren sind nicht die reaktivsten N-Bromverbindungen. So reagiert z. B. N-Monobromtrichloracetamid in konz. H_2SO_4 schneller mit Nitrobenzol als *DBI*²⁴. Die Bedeutung vor allem von *DBI* liegt jedoch darin, daß — neben der einfachen Darstellungsweise — die hohe Reaktivität mit einer in dieser Verbindungsklasse ungewöhnlichen Stabilität und Unempfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit und energiereicher Strahlung — *DBI* kann ohne besondere Vorkehrungen aufbewahrt werden — gepaart ist.

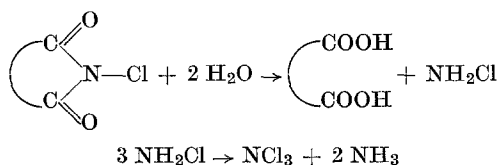
Weiters ist die *DBI* in starken Protonsäuren, dem Medium für Bromierungen von desaktivierten aromatischen Verbindungen, vollkommen zersetzungsfrei löslich, während das noch rascher reagierende N-Monobromtrichloracetamid sich langsam unter Br_2 -Abgabe zersetzt²⁴. Andere N-Bromverbindungen reagieren mit diesen Säuren z. T. unter stürmischer Zersetzung¹⁸.

Vergleich der Halogenisocyanursäuren

Das Verhalten der bisher bekannten Halogenderivate der Isocyanursäure (Mono-, Di-, Trichlor-, Di- und Tribrom- sowie Trijodisocyanursäure) kann durch die unterschiedliche Bindungsstärke der Stickstoff—Halogen- bzw. Kohlenstoff—Stickstoff-Bindung des Cyanursäureringsystems erklärt werden. In der Reihe Chlor, Brom, Jod, nimmt erstere ab, während letztere zunimmt. Als Beispiele seien das hydrolytische Verhalten, die thermische Stabilität und das IR-Spektrum genannt.

Von den beiden Möglichkeiten einer hydrolytischen Zersetzung (Spaltung der N—Halogen-Bindung oder der N—C-Bindung) tritt erstere bei allen drei Halogenisocyanursäuren ein, jedoch mit unterschiedlicher Stärke. So sind die Chlorderivate schwächer hydrolysiert als die Bromderivate (siehe 3.2.1.1.), während Trijodisocyanursäure in wäbr. Lösung vollständig hydrolysiert ist⁶, ein Effekt, der nicht nur mit der Hydrolyseanfälligkeit der N—J-Bindung, sondern auch mit der Unbeständigkeit von HOJ zusammenhängt²⁶.

Ein Aufbrechen der N—C-Bindung in wäßriger Lösung wird nur bei den Chlorisocyanursäuren beobachtet. Als Reaktionsprodukt der bereits bei Zimmertemperatur eintretenden Reaktion kann NCl_3 nachgewiesen werden, das durch Disproportionierung von primär entstehendem Monochloramin entsteht²⁴:



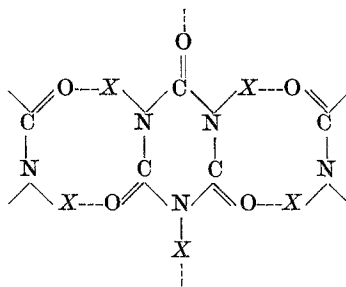
Das Ringsystem der Bromisocyanursäuren hingegen und die durch Hydrolyse entstehende HOBr sind so stabil, daß *DBI* sogar aus heißem Wasser umkristallisiert werden kann.

Einen weiteren Hinweis liefert auch die Frequenz der C=O-Bande im IR-Spektrum (Nujolsuspension) der Trihalogenisocyanursäuren (Tab. 3).

Tabelle 3. Vergleich der Trihalogenisocyanursäuren

	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	Zer- setzungs- temp., $^{\circ}\text{C}$	Reaktions- produkte d. Vaku- umther- molyse	Löslichkeit	
				Aceton	sied. 1,2- Dichlor- äthan
$(\text{ClNCO})_3$ ²⁷	1723	220—240	3 ClNCO	+	+
$(\text{BrNCO})_3$ ^{5, 9}	1730	315—320	3 BrNCO	+	—
$(\text{JNCO})_3$ ⁶	1669	370—380	$\text{CO}(\text{NCO})_2 +$ $+ \frac{1}{2} \text{J}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2$	—	—

Die abnehmende C=O-Frequenz weist auf zunehmende intermolekulare Kontakte hin, die auf Donor—Akzeptor-Wirkungen beruhen:



Nach *Gutmann*²⁸ hat eine Wechselwirkung dieser Art eine Aufweitung der C=O- und N—X-Bindung sowie eine Verkürzung der C—N-Bindung zur Folge. Die Zunahme der Zersetzungstemperatur der Trihalogenderivate, die Reaktionsprodukte der Vakuumthermolyse sowie die Abnahme der Löslichkeit mit zunehmender Größe des Halogens stehen mit dieser Aussage in Einklang (Tab. 3). Wie u. a. die C=O-Frequenzen zeigen, ist der Unterschied zwischen dem Brom- und dem Jodderivat besonders groß und es dürfte letzteres — wie auch andere N—J-Verbindungen^{26, 29} — weitgehend polymer sein.

Experimenteller Teil

Dibromisocyanursäure (Merck-Schuchardt, zur Synthese) wurde durch Umkristallisieren aus H_2O gereinigt. Die Bestimmung der Hydrolysen- und Dissoziationskonstante sowie des Redoxpotentials erfolgten unter striktem Lichtausschluß. Präparative Arbeiten wurden im gedämpften Licht durchgeführt.

9.1. Bestimmung der Hydrolysenkonstante

Die *DBI*-Lösungen wurden jeweils frisch mit bidestilliertem H_2O bereitet, durch eine Glassinterfritte filtriert, mit einer automatischen Titrationseinrichtung auf $pH = 4,00$ eingestellt und jodometrisch analysiert. Die Extinktionsmessung (Schichtdicke: 1 cm) erfolgte mit einem Beckman UV-Spektrometer, Mod. 25.

$C_{BrCy} = 2 C_{DBI}$	E	$C_{BrCy} = 2 C_{DBI}$	E
$1,280 \times 10^{-2}$	1,291	$7,235 \times 10^{-3}$	0,6995
$1,251 \times 10^{-2}$	1,259	$6,875 \times 10^{-3}$	0,666
$1,218 \times 10^{-2}$	1,228	$6,555 \times 10^{-3}$	0,630
$1,173 \times 10^{-2}$	1,170	$5,900 \times 10^{-3}$	0,5645
$1,132 \times 10^{-2}$	1,136	$4,995 \times 10^{-3}$	0,473
$9,920 \times 10^{-3}$	0,9835	$4,330 \times 10^{-3}$	0,4135
$9,230 \times 10^{-3}$	0,9205	$4,202 \times 10^{-3}$	0,3955
$8,115 \times 10^{-3}$	0,795	$3,165 \times 10^{-3}$	0,294
$7,710 \times 10^{-3}$	0,748	$2,320 \times 10^{-3}$	0,2145
$7,258 \times 10^{-3}$	0,701		

Der Extinktionskoeffizient von $HOBr$ (dargestellt nach 10.3.) wurde unter denselben Bedingungen bestimmt mit $\epsilon_{263} = 85,3 \pm 0,2$ (Mittelwert aus 7 Messungen).

9.2. Bestimmung der Dissoziationskonstante

Der pH -Wert der Lösungen wurde mit dem Radiometergerät $pH M 64$ gemessen. Die Eichung der Elektroden erfolgte — wie die Messung — unter Lichtausschluß. (Zur Berechnung des pK_a siehe 3.2.1.2.)

C_{DBI}	pH	pK_a	C_{DBI}	pH	pK_a
$8,185 \times 10^{-3}$	3,75	5,26	$3,510 \times 10^{-3}$	4,01	5,33
$7,019 \times 10^{-3}$	3,76	5,19	$3,274 \times 10^{-3}$	3,95	5,13
$6,548 \times 10^{-3}$	3,78	5,19	$2,808 \times 10^{-3}$	4,05	5,27
$4,911 \times 10^{-3}$	3,85	5,17	$1,755 \times 10^{-3}$	4,23	5,38
$4,211 \times 10^{-3}$	3,92	5,23	$1,637 \times 10^{-3}$	4,20	5,23
$4,093 \times 10^{-3}$	3,91	5,19	$1,404 \times 10^{-3}$	4,28	5,32

Mittelwert: $pK_a = 5,24 \pm 0,02$.

9.3. Darstellung von HOBr

Eine Mischung von ≈ 1 g DBI und 500—700 ml destill. und im Vak. entgastem H_2O (um ein Überschäumen zu verhindern) werden im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. (Badtemp. 30—50 °C) destilliert. Das schwach gelbliche Destillat enthält $4-6 \times 10^{-3}$ Mol HOBr/l.

9.4. Bestimmung des Redoxpotentials

Die pH-Werte 2—10 wurden ohne Verwendung von Puffern durch Zugabe von 1 Mol H_2SO_4 bzw. NaOH (kontrolliert von einer Radiometer-pH-Stat-Einrichtung) eingestellt. Für pH 1 und pH 0 wurde von einer perchlorsauren Lösung ausgegangen. Die Einstellung der Redoxpotentiale wurde mit einem Schreiber kontrolliert.

Die Meßpunkte in Abb. 1 und 2 sind Mittelwerte aus je 3 Messungen. Die mittleren Abweichungen von den Mittelwerten betragen im gesamten pH-Bereich $\pm 1,7$ mV, von pH 2 bis pH 8 $\pm 1,0$ mV.

9.5. Darstellung von $TBI[DBI]^-K^+$

2,9 g DBI (10 mMol) und 0,4 g $KHCO_3$ (4 mMol) werden in 200 ml heißem Wasser gelöst und der Kristallisation überlassen. Ausb. 1,9 g farblose Kristallnadeln. Zersetzt sich über 290 °C.

$TBI[DBI]^-K^+$. Ber. K 5,66, Br 57,84; gef. K 5,66 (als K_2SO_4), Br 56,64 (jodometrisch).

Literatur

- ¹ F. D. Chittaway und J. Mello Wadmore, J. Chem. Soc. **81**, 191 (1902).
- ² Ken-ichi Morita, Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 347 (1958).
- ³ E. Winkelmann, Dissertation Univ. Mainz, 1957.
- ⁴ W. Gottardi, Mh. Chem. **98**, 507 (1967).
- ⁵ W. Gottardi, Mh. Chem. **98**, 1613 (1967).
- ⁶ W. Gottardi, Mh. Chem. **101**, 655 (1970).
- ⁷ L. Birckenbach und M. Linhard, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2261 (1929).
- ⁸ L. Birckenbach und M. Linhard, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2544 (1930).
- ⁹ W. Gottardi, Mh. Chem. **103**, 1150 (1972).
- ¹⁰ W. Gottardi, Mh. Chem. **104**, 421 (1973).
- ¹¹ W. Gottardi, Mh. Chem. **104**, 1681 (1973).
- ¹² W. Gottardi, Mh. Chem. **106**, 611 (1975).
- ¹³ W. Gottardi, Mh. Chem. **103**, 878 (1972).
- ¹⁴ Hend Galal-Gorchev und J. Carrell Morris, Inorg. Chem. **4**, 899 (1965).
- ¹⁵ G. Clifford White, Handbook of Chlorination. New York: Van Nostrand Reinhold Company. 1972.
- ¹⁶ C. E. Redemann und H. J. Lucas, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3420 (1939).
- ¹⁷ L. Michaelis, Oxydations-Reduktionspotentiale, 2. Aufl. Berlin: Springer. 1933.
- ¹⁸ W. Gottardi, Mh. Chem. **99**, 815 (1968).
- ¹⁹ W. Gottardi, Mh. Chem. **100**, 42 (1969).
- ²⁰ D. H. Derbyshire und W. A. Waters, J. Chem. Soc. **1950**, 573.
- ²¹ W. Gottardi und M. Puritscher, Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. **B 162**, 380 (1976).
- ²² W. Gottardi, Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. **B 162**, 384 (1976).

- ²³ *Gwynn P. Ellis* und *Idris L. Thomas*, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1973**, 2781.
²⁴ *W. Gottardi*, unveröffentlicht.
²⁵ *J. Jander*, *K. Knuth* und *W. Renz*, *Z. anorg. allg. Chem.* **392**, 143 (1972).
²⁶ *W. Gottardi*, *Mh. Chem.* **105**, 611 (1974).
²⁷ *E. Nachbaur* und *W. Gottardi*, *Mh. Chem.* **97**, 115 (1966).
²⁸ *V. Gutmann*, *Chemische Funktionslehre*. Wien-New York: Springer. 1971.
²⁹ *J. Jander*, *K. Knuth* und *K. V. Trommsdorf*, *Z. anorg. allg. Chemie* **394**, 225 (1972).
³⁰ *Handbook of Chemistry and Physics*. Cleveland: Chemical Rubber Company. 1973.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. W. Gottardi
Institut für Hygiene und Mikrobiologie
Universität Innsbruck
Fritz-Pregl-Straße 3
A-6010 Innsbruck
Österreich