

145. Erwin Ott und Bernhard Löpmann¹⁾: Zur Kenntnis einfacher Cyan- und Cyanurverbindungen, III.: Über das Malonitril und seine Halogenierung.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 23. März 1922.)

Die Bromierung des Malonitrils wurde vor 25 Jahren auf Veranlassung von J. U. Nef²⁾ von B. C. Hesse³⁾, der auch die Darstellung des Malonitrils aus dem Cyan-acetamid gegenüber der früheren Vorschrift von Henry⁴⁾ wesentlich verbesserte, untersucht. Beim Bromieren des in Wasser gelösten Nitrils mit 2 Mol. Brom erhielt Hesse in sehr geringer Ausbeute eine weiße, krystallinische Verbindung vom Schmp. 123—124° neben erheblichen Mengen eines Öles, das er nicht weiter reinigen konnte. Dem krystallisierten Bromierungsprodukt schreibt er die Formel des Dibrom-malonitrils zu und stützt dieselbe durch Gesamtanalyse von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Brom, wobei er Analysenwerte erhält, die mit Ausnahme des Wasserstoffs innerhalb der Fehlergrenze auf die berechneten Werte stimmen.

Wir können diese Angaben in keiner Weise bestätigen. Bei einer Brom-Bestimmung (nach Carius) des nach seinen Angaben dargestellten krystallinischen Bromierungsproduktes vom Schmp. 123—124° fanden wir 4½% Brom weniger als dem für Dibrom-malonitril berechneten Wert entspricht, der von uns festgestellte Bromgehalt entspricht genau der Formel eines Dibrom-bernsteinsäurenitrils. Aber auch die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung ergab Zahlen, die mit den von Hesse angegebenen Analysenzahlen in gar keiner Weise in Einklang stehen. Zwar stimmten auch die Wasserstoff-Bestimmungen mit sehr großer Genauigkeit mit der Formel eines Dibrom-bernsteinsäurenitrils überein; die Kohlenstoff-Bestimmung nach Liebig lieferte aber Zahlen, die um mehrere Prozente zu gering waren und auch noch außerhalb der Fehlergrenze unter dem für das Dibrom-malonitril berechneten Wert lagen. Ganz Entsprechendes wurde dann auch bei dem krystallisierten Dichlor-bernsteinsäurenitril festgestellt, das in analoger Weise als Nebenprodukt bei der Chlorierung des Malonitrils erhalten wurde. Auch Verbrennungen auf nassem Wege mit Chromschwefelsäure⁵⁾ lieferten unsichere, meist ebenfalls zu niedrige Kohlenstoffwerte.

¹⁾ Dissertation, Münster 1921.

²⁾ A. 287, 282 [1895].

³⁾ Am. 18, 726 [1896].

⁴⁾ C. r. 102, 1394 [1886].

⁵⁾ B. 21, 2910 [1888].

Es geht daraus hervor, daß die beiden bisher auf andere Weise nicht dargestellten Dihalogen-bernsteinsäurenitrile, wie in geringerem Grade auch die Bernsteinsäure¹⁾, selbst, trotz der kleinen Kohlenstoffkette zu den äußerst schwer verbrennbaren Substanzen gehören, deren Analyse auf dem üblichen Wege im Kupferoxyd-Rohr überhaupt nicht möglich ist. Zwei im Mikrochemischen Laboratorium von Dr. A. Schoeller, Tübingen, ausgeführte Mikroanalysen ergaben bei beiden Nitrilen ebenfalls um 5 und 8% zu tief liegende Kohlenstoffwerte, woraus hervorgeht, daß auch bei der Verbrennung sehr kleiner Substanzmengen eine vollständigere Verbrennung des Kohlenstoffs als bei der Makroanalyse nicht eintritt.

Im Hinblick auf die Unsicherheit der Kohlenstoff-Bestimmung bei den beiden Dihalogen-bernsteinsäurenitrilen haben wir es für richtig gefunden, die Konstitution des zuerst von Hesse dargestellten Dibrom-bernsteinsäurenitrils noch durch Verseifung zur Dibrom-bernsteinsäure und Reduktion derselben zur Bernsteinsäure sicherzustellen²⁾, womit die auf analytischem Wege durch die Wasserstoff-, Brom- und Stickstoff-Bestimmung³⁾ erhaltene Formel eine endgültige Bestätigung gewinnt.

Im weiteren Gegensatz zu den Beobachtungen Hesses konnten wir aber das bei der Bromierung des Malonitrils als Hauptprodukt entstehende Öl ohne die geringste Schwierigkeit durch Vakuum-Destillation reinigen, was auch besonders bequem zur Gewinnung des krystallinischen Bromierungsproduktes ist, das nach dem Abdestillieren des Öles zurückbleibt und sich dann leicht durch Krystallisation reinigen läßt. Durch mehrfaches Fraktionieren erhält man leicht ein konstant siedendes, fast farbloses, Öl (Sdp.₁₀ 49.2°, Schmp. +3°), das einen intensiven Geruch wie Bromcyan besitzt und sich bei der Gesamtanalyse als reines Dibrommalonitril erweist.

In ähnlicher Weise verläuft auch die Chlorierung. Neben geringen Mengen des schön krystallisierenden Dichlor-bernsteinsäurenitrils vom Schmp. 91° (Sdp.₁₅ 150°) wurde auch hier das farblose, dünnflüssige Dichlormalonitril vom Sdp.₇₅₄ 97° erhalten, das ebenfalls einen äußerst intensiven, dem Chlorpikrin sehr ähnlichen, aber noch stärkeren Geruch besitzt. Dieses addiert aber außerordentlich leicht ein weiteres Molekül Chlor zu einem Tetrachlorid (Sdp.₁₄ 75°), wodurch die Ausbeute an Di-

¹⁾ W. Stepp (Bio. Z. 87, 142 [1918]) benutzt die Bernsteinsäure als schwer verbrennliche Substanz zur Erprobung der Verbrennungsmethode auf nassem Wege.

²⁾ Nach Versuchen von Hrn. cand. chem. Hermann Schlikker.

³⁾ Die Stickstoff-Werte fallen öfter auch zu tief aus, was auf die Bildung schwer verbrennlicher, stickstoffhaltiger Kohle hinweist.

chlor-malonitril stets sehr leidet, selbst wenn ein Überschuß von Chlor sorgfältig vermieden wird.

Der Siedepunkt des Malonitrils (Sdp.₁₁ 99°) wird also sowohl durch die Chlorierung als auch durch die Bromierung ganz erheblich heruntergesetzt, was ähnlichen Beobachtungen bei anderen Cyanverbindungen entspricht¹⁾. Die Bildung der Dihalogenbernsteinsäurenitrile als Nebenprodukte, die unter Abspaltung einer Cyangruppe, vermutlich als Halogencyan, erfolgen muß, ist ziemlich merkwürdig. Bei andern Malonsäure-Derivaten, wie beim Malonester, Malonamid, dem Cyan-essigester und Cyan-acetamid sind solche Kondensationsreaktionen unter Bildung von Bernsteinsäure-Derivaten bei der Halogenierung nicht beobachtet worden. Die Verkettung zweier Malonsäure-Reste tritt sonst erst viel schwieriger und unter der Einwirkung von alkalischen Kondensationsmitteln auf die Halogensubstitutionsprodukte ein.

Daß das Dichlor-malonitril, wie andere Nitrile, noch Chlor addiert, während das Dibrom-malonitril kein Brom mehr aufzunehmen vermag, sondern im Gegenteil beim Destillieren, auch im Vakuum, und beim Aufbewahren zu geringer Brom-Abspaltung neigt, entspricht dem Verhalten anderer, stark negativ substituierter, ungesättigter Verbindungen gegenüber diesen beiden Halogenen. So hat H. Finkelstein²⁾ beim Tetraphenyl-äthylen nachgewiesen, daß es zwar leicht 1 Mol. Chlor addiert, dagegen dem Brom gegenüber keinen ungesättigten Charakter mehr besitzt. Diese Eigenschaften der beiden Dihalogen-malonitrile machen daher das Dibrom-malonitril zu der am bequemsten und mit den besten Ausbeuten zugänglichen Verbindung.

Seine Reaktionsfähigkeit ist eine ganz außerordentliche, da die beiden Bromatome eine große Beweglichkeit besitzen. Von den zahlreichen Umsetzungen, mit deren Studium wir begonnen haben, möge hier nur noch das Verhalten gegen Alkalijodid und verdünnte Jodwasserstoffsäure erwähnt werden. Beim Schütteln des öligen, in Wasser unlöslichen Nitrils mit einer neutralen Alkalijodid-Lösung wird ein gelber Niederschlag von der Farbe des Bleichromats erhalten, dem wir die Formel des Dijod-malonitrils zuschreiben. Dieses ist ziemlich unbeständig und zersetzt sich beim Aufbewahren langsam unter Jod-Abscheidung. Beim Erhitzen erfolgt dieselbe bei etwa 100° augenblicklich. Durch an-

¹⁾ z. B. beim Mono-, Di- und Trichlor-acetonitril, deren Siedepunkte 124°, 113°, 84° eine in gleicher Weise mit zunehmendem Halogengehalt absteigende Reihe bilden.

²⁾ B. 43, 1534 [1910].

gesäuerte Jodalkali-Lösung wird das Dibrom-malonitril sofort unter genau äquivalenter Jod-Abscheidung zum Malonitril reduziert, das nach dem Entfärben der Lösung mit Thiosulfat durch Ausäthern in reinem Zustand erhalten und durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde.

Beim Durcharbeiten der Darstellungsmethoden für den Cyan-essigester fanden wir, daß der von Phelps und Tillotson¹⁾ angegebene Weg, nach Vornahme geringer präparativer Vereinfachungen, gegenüber dem bisher wohl allgemein üblichen²⁾ einen wesentlichen Fortschritt bedeutet, auch ließ sich die Ausbeute an Cyan-acetamid bei der Einwirkung von Ammoniak auf den Cyan-essigester durch Arbeiten in alkoholischer statt in wäßriger Lösung von 70—75% auf 93% der Theorie steigern. Das bisher nur schlecht in größeren Mengen zu gewinnende Malonitril wird dadurch ziemlich leicht und in größerem Maßstab zugänglich und damit eine Verwendung des Nitrils als Lösungsmittel für die kryoskopische Methode der Molekulargewichts-Bestimmung möglich, wofür es nicht nur sein sehr bequemes liegender Schmelzpunkt 31.5° (bisherige Literaturangabe 29—30°), sondern auch sein ganz außerordentliches Lösungsvermögen für viele sonst schwer lösliche Verbindungen sehr geeignet macht³⁾.

Auf Veranlassung des einen von uns haben daher schon vor mehreren Jahren im hiesigen Institut R. Schenck und K. Klostermann die Konstante des Malonitrils bestimmt, und es hat ihnen bei der Molekulargewichts-Bestimmung des metaphosphorsauren Cinchonins, für das andere geeignete Lösungsmittel nicht gefunden werden konnten, gute Dienste geleistet. Da diese Versuche bisher nur in der Dissertation von K. Klostermann⁴⁾ in anderem Zusammenhang veröffentlicht wurden, fügen wir, mit freundlicher Genehmigung von Hrn. R. Schenck, die festgestellten Werte der kryoskopischen Konstanten als vorläufige Mitteilung hier bei. Sie wurde in der üblichen Weise unter Anwendung von Benzil und von Benzophenon als gelösten Stoffen

¹⁾ Amer. Journ. Science, Silliman [4] 26, 275 [1908]; C. 1908, II 1248.

²⁾ vergl. z. B. Vanino, Handbuch d. präparat. Chemie, II, S. 230 [Stuttgart 1914].

³⁾ Auf das große Lösungsvermögen der (nicht kristallisierbaren) Ester der Cyan-essigsäure für verschiedene anorganische Salze hat schon P. Walden (Ph. Ch. 55, 683 [1906]) hingewiesen.

⁴⁾ Münster 1918.

bestimmt und ergab sich daraus im ersten Fall zu 50.35, im zweiten zu 49.70. Der Mittelwert ist also 50.03.

Beschreibung der Versuche¹⁾.

Bromierung des Malonitrils.

Dieselbe geschieht zweckmäßig nach Hesses (l. c.) Angaben durch Zugabe des Broms zu einer konzentrierten (etwa 10-proz.), wäßrigen Lösung des Nitrils unter Wasserkühlung. Gibt man nur 1 Mol. Brom zu, so entsteht neben viel Öl die von Hesse als Monobrom-malonitril bezeichnete Verbindung vom Schmp. 65—66°, die noch näher untersucht werden soll. Das Öl besteht auch hier aus Dibrom-malonitril, zur Aufarbeitung wird nach dem Abheben von der wäßrigen Lösung im Vakuum destilliert, wobei die krystallinische Verbindung zurückbleibt. Aus 20 g Malonitril und 50 g Brom wurden 12 g reines Dibrom-malonitril, das konstant bei 49.2° (10 mm) übergang, und 9.7 g des aus Chloroform umkrystallisierten Produktes vom Schmp. 65—66° erhalten, von dem sich außerdem beim Ausäthern der wäßrigen Reaktionslösung noch 5 g gewinnen ließen.

Wendet man 2 Mol. Brom an, so entsteht das Dibrom-malonitril als weit überwiegendes Hauptprodukt, daneben nur geringe Mengen des Dibrom-bernsteinsäurenitrils vom Schmp. 123—124° (aus Chloroform). Aus 18 g Malonitril in 180 ccm Wasser und 90 g Brom wurden etwa 40 g reines Dibrom-malonitril (65% der Theorie) erhalten, daneben 4—5 g Dibrom-bernsteinsäurenitril (15% der Theorie).

Analyse des Dibrom-malonitrils (Sdp.₁₀ 49.2°, Schmp. + 3°).

0.4593 g Sbst.: 0.2696 g CO₂, 0.0044 g H₂O. — 0.4100 g Sbst.: 0.2463 g CO₂, 0.0083 g H₂O. — 0.1244 g Sbst.: 13.8 ccm N (trocken 22°, 757 mm). — 0.2710 g Sbst. nach Carius: 0.4557 g Ag Br. — 0.2997 g Sbst. in 24.85 g Benzol: 0.288° Gefrierpunktserniedrigung.

C₃N₂Br₂.

Ber. C 16.08, H 0.00, N 12.51, Br 71.40. Mol.-Gew. 224.

Gef. » 16.01, 16.38, » 0.10, 0.23, » 12.78, » 71.56, » » 213.6.

Analyse²⁾ und Konstitutionsnachweis des Dibrom-bernsteinsäurenitrils (Schmp. 123—124°).

3.680 mg Sbst.: 2.025 mg CO₂, 0.28 mg H₂O. — 0.1029 g Sbst.: 10.82 ccm N (trocken 23°, 759 mm). — 3.205 mg Sbst.: 0.329 ccm N (trocken 16°,

¹⁾ An der experimentellen, vor allem der analytischen, Bearbeitung hat sich Hr. cand. chem. Hermann Schlicker beteiligt, der auch die Fortsetzung der hier beschriebenen Untersuchung übernommen hat.

²⁾ Die in dieser Mitteilung angegebenen Mikroanalysen wurden im Mikrochemischen Laboratorium von Dr. A. Schoeller, Tübingen, ausgeführt.

724 mm). — 0.1353 g Sbst.: nach Carius: 0.2129 g AgBr. — 0.0970 g Sbst. in 16.11 g Benzol: 0.115° Gefrierpunktserniedrigung.

$C_4H_9N_2Br_2$.

Ber. C 20.18, H 0.85, N 11.78, Br 67.21. Mol.-Gew. 238.

Gef. » (15.01), » 0.85, » 12.11, 11.55, » 66.96. » » 267.

Durch längeres Erhitzen des Nitrils mit bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure im Einschlußrohr auf 100° wurde es zur Dibrom-bernsteinsäure verseift, die im offenen Schmelzpunktsröhrchen bei 255° sublimierte, im geschlossenen bei 263° schmolz, wie es von Michael¹⁾ für die Säure angegeben ist. Durch Reduktion mit Natrium-amalgam in wäßriger Lösung wurde die erhaltene Dibrom-bernsteinsäure in Bernsteinsäure vom Schmp. 183° verwandelt (Schlikker).

Chlorierung des Malonitrils.

Beim Einleiten von knapp 2 Mol. Chlor, dessen Aufnahme durch Wägungen verfolgt wird, in die eisgekühlte, wäßrige Malonitril-Lösung scheidet sich ein Öl ab, das von der wäßrigen Lösung getrennt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum destilliert wurde. In der mit Kältemischung gekühlten Vorlage sammelt sich als erste Fraktion eine bis 30° übergehende, leichtbewegliche Flüssigkeit von intensivstem, an Methyl-dichlor-amin und Chlorpikrin erinnerndem Geruch; die zweite Fraktion hat den Sdp.₄ 75°; zurückbleibt ein geringer, sogleich erstarrender Rest.

Die erste Fraktion siedet bei der Fraktionierung unter Atmosphärendruck (754 mm) konstant und völlig unzersetzt bei 97°, durch Gesamtanalyse erweist sie sich als Dichlor-malonitril.

0.2600 g Sbst.: 0.2516 g CO₂, 0.0062 g H₂O. — 0.2235 g Sbst. nach Kjeldahl: 32.94 ccm n_{10} -NH₃, gemessen durch n_{10} -HCl. — 0.2381 g Sbst. nach Carius: 0.5070 g AgCl.

$C_3N_2Cl_3$. Ber. C 26.69, H 0.00, N 20.76, Cl 52.50.

Gef. » 26.39, » 0.27, » 20.65, » 52.65.

Die zweite Fraktion siedet unter Atmosphärendruck unter nur geringer Zersetzung bei 183—184° (759 mm). Sie erweist sich als das Dichlorid des Dichlor-malonitrils:

0.3068 g Sbst.: 0.1930 g CO₂, 0.0042 g H₂O. — 0.4181 g Sbst.: 0.2692 g CO₂, 0.0095 g H₂O. — 0.2526 g Sbst. nach Kjeldahl: 24.3 ccm n_{10} -NH₃, gemessen durch n_{10} -HCl. — 0.1326 g nach Carius: 0.3696 g AgCl.

$C_3N_2Cl_4$. Ber. C 17.49, H 0.00, N 13.61, Cl 68.90.

Gef. » 17.16, 17.56, » 0.15, 0.25, » 13.47, » 68.92.

¹⁾ B. 28, 1631 [1895].

Der Rückstand von der Vakuum-Destillation krystallisiert aus Chloroform in monoklinen, sehr gut ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen, die in der Richtung der Symmetrieachse in die Länge gezogen sind und sehr starke Doppelbrechung zeigen. Schmp. 91° , Sdp.₁₅ 150° . Die Analyse entspricht der Formel eines Dichlor-bernsteinsäurenitrils:

3.826 mg Sbst.: 3.390 mg CO_2 , 0.50 mg H_2O . — 0.1209 g Sbst.: 20.0 ccm N (trocken 22° , 758 mm). — 0.1501 g Sbst.: 24.6 ccm N (trocken 24° , 748 mm). — 0.1289 g Sbst. nach Carius: 0.2494 g AgCl.

$\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 32.22, H 1.35, N 18.81, Cl 47.61.

Gef. » (24.17), » 1.46, » 19.09, 18.54, » 47.84.

Durch Chlorieren des in einer Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff suspendierten, fein gepulverten Malonitrils entsteht erheblich mehr Dichlor-bernsteinsäurenitril als beim Chlorieren der wäßrigen Nitrillösung.

146. Erich Krause und Rudolf Nitsche: Darstellung von organischen Bor-Verbindungen mit Hilfe von Borfluorid, II.: Bortriphenyl und Phenyl-borsäure.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 23. März 1922.)

Während Bortrialkyle schon seit langem bekannt sind, kennt man bis jetzt in der aromatischen Reihe nur die Aryl-borsäuren und Aryl-borhalogenide, die von Michaelis¹⁾ und seinen Schülern in großer Zahl durch Umsetzung von Bortrichlorid oder Bortribromid mit Quecksilberarylen dargestellt worden sind. Bortriphenyl und seine Homologen sind unbekannt geblieben, obgleich es an Versuchen²⁾ zu ihrer Darstellung nicht gefehlt hat.

Die Übertragung unseres vor kurzem beschriebenen Verfahrens zur Darstellung von Boralkylen³⁾ auf die aromatische Reihe hatte Erfolg, und wir konnten bei geeigneten Versuchsbedingungen durch Umsetzung von Borfluorid mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid und nachfolgende Destillation im Vakuum das Bortriphenyl, den ersten Vertreter von Bortriarylen, rein und prächtig krystallisiert in guter Ausbeute gewinnen.

Bei der Einwirkung von überschüssigem Borfluorid auf Phenylmagnesiumbromid entstand Phenyl-bordifluorid neben Di-

¹⁾ B. 13, 59 [1880]; 15, 180 [1882]; 27, 245 [1894]; A. 315, 29.

²⁾ B. 22, 241 [1889]; 27, 245 [1894].

³⁾ E. Krause und R. Nitsche, B. 54, 2784 [1921].