

## 20. Lothar Birckenbach und Karl Huttner: Über Pseudohalogene, III.: Über das Pseudohalogen Tricyanmethyl und das Mischhalogen Brom-tricyanmethyl.

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

(Eingegangen am 4. Dezember 1928.)

Mit dieser Untersuchung tragen wir den Begriff „Pseudohalogen“<sup>1)</sup> in das Gebiet der organischen Chemie und zeigen am Beispiel des dreifach cyan-substituierten Methans,  $\text{HC}(\text{CN})_3$ , — dem „Cyanofom“ von Schmidtman<sup>2)</sup> — die Zuverlässigkeit der früher gemachten und anschaulich erwiesenen Annahme<sup>3)</sup>, daß der Halogen-Charakter eines Atomkomplexes auf seine siebenfach besetzte äußere Elektronenschale zurückgeführt werden kann. Von Hantzsch und Osswald<sup>4)</sup> wurde die bedeutende Säure-Stärke der wäßrigen Lösung der Verbindung festgestellt. Der Grad der elektrolytischen Dissoziation von  $\text{HC}(\text{CN})_3$  in  $\text{H}^+$ - und  $\text{C}(\text{CN})_3^-$ -Ionen erreicht jenen der Halogenwasserstoffsäuren bei gleicher Verdünnung. Im entladnen gedachten Ion  $\text{C}(\text{CN})_3$  genügt, ähnlich wie bei den Pseudohalogenen  $\text{OCN}$ ,  $\text{SCN}$ ,  $\text{SeCN}$ ,  $\text{N}_3$  usw., die Gesamtsumme der verfügbaren Valenz-Elektronen = 31, von denen 4 C-Atome = 16 und 3 N-Atome = 15 liefern, zur Ausbildung von drei Achterschalen, während sieben Elektronen überbleiben, und den besonderen Halogen-Charakter des Komplexes bedingen. Sie gewinnen ihr achttes beim Übergang in das einwertige Anion  $\text{C}(\text{CN})_3^-$  und wiederholen so den Ausbau der stabilsten Anordnung, des Oktetts. Die Gegenüberstellung des Rumpfes  $\text{C}(\text{CN})_3$  mit den Halogenen und Pseudohalogenen verlangt die Existenz eines halogen-artigen, dimeren Körpers  $[\text{C}(\text{CN})_3]_2$ ; sie läßt auch das Bestehen von mischhalogen-ähnlichen Verbindungen erwarten. In der Tat gestatten die Eigenschaften des hier erstmals beschriebenen Brom-tricyanmethylyls den Vergleich mit dem gemischten Halogen Chlor-jod und berechtigen dazu, das Tricyanmethyl als ein Pseudohalogen zu betrachten.

Das Brom-tricyanmethyl zeigt oxydierende Wirkung. Sein Molekül besitzt, gemessen an der Jodausscheidung beim Umsatz mit Kaliumjodid, den Wert eines Moleküls Halogen. Es scheint, als ersetze im Brom-Molekül das Tricyanmethyl ein Atom Brom, und wie aus dem homogenen Verbands  $\text{Br}-\text{Br}$  die Atome Br durch Aufnahme je eines Elektrons die Bromid-Ionen bilden, so äußern die zum Molekül verbundenen Säurereste Br und  $\text{C}(\text{CN})_3$  das Bestreben, in die einwertigen Anionen  $\text{Br}^-$  und  $\text{C}(\text{CN})_3^-$  überzugehen. Dieses Verhalten des Moleküls  $\text{Br} \cdot \text{C}(\text{CN})_3$  verlangt seinen Ausdruck in der Namengebung. Es wäre undeutlich, dafür die Bezeichnung Brom-tricyan-methan einzuführen, denn die Bindung ist nicht aliphatisch wie etwa im Monobrom-methan; es halten vielmehr die beiden entladnen Reste der starken Säuren  $\text{HBr}$  und  $\text{HC}(\text{CN})_3$  als solche zusammen. Die Bezeichnung als Brom-tricyanmethyl verdient eine ährtliche Betonung, wie sie die monomeren Hexaaryl-äthane, die Triarylmethyle, erfahren. Zwischen diesen und dem Tricyanmethyl besteht kein trennender Unterschied; lediglich dem Grade nach ist bei den gegenübergestellten Komplexen die Affinität zum Elektron verschieden.

<sup>1)</sup> Birckenbach und Kellermann, B. 58, 786 [1925].

<sup>2)</sup> B. 29, 1171 [1896].

<sup>3)</sup> Birckenbach und Kellermann, B. 58, 2380 [1925].

<sup>4)</sup> B. 32, 641 [1899].

Die Parallele in der Hydrolyse der Körper Chlor-jod und Brom-tricyanmethyl zu Säure und Hyposäure, die Gleichartigkeit des Umsatzes mit Kaliumcyanid zu Halogen-cyan und Kaliumhalogenid bzw. -pseudohalogenid deutet darauf hin, daß das Brom im Molekül  $\text{Br} \cdot \text{C}(\text{CN})_3$  dieselbe Rolle übernimmt, wie das Jod im Chlor-jod. Der mehr elektropositive Charakter des Jods, im Vergleich zum Chlor, ist bewiesen. Die Andeutung, daß der Rest Tricyanmethyl elektronegativer als das Brom sei, diesem also die Stellung des elektropositiven Anteils in der Verbindung aufdränge, kehrt beim Vergleich der Zersetzungsspannungen wieder. In  $n/_{10}$ - $\text{KC}(\text{CN})_3$ -Lösung liegt der Wert der Zersetzungs-Spannung bei 2.08 V, indessen für das Brom unter gleicher Bedingung<sup>5)</sup> 1.68 V gefunden wurde. In der gesättigten, absolut-alkoholischen Lösung von Tricyanmethyl-kalium erfolgt Stromdurchgang bei dem gegenüber der Messung in wäßriger Lösung um 0.7 V niedrigeren Wert 1.38 V. Da aber in absol. Alkohol alle Zersetzungsspannungen um 0.5–0.7 V tiefer liegen als die der  $n/_{10}$ -wäßrigen Lösung<sup>5)</sup>, so ergibt sich auch dasselbe Bild. Das Tricyanmethyl ist also elektro-negativer als das Brom. Ob lediglich der Unterschied in den Affinitäten maßgebend ist für den Zusammenhang der beiden Reste  $\text{Br}$  und  $\text{C}(\text{CN})_3$ , welche Bedingungen überhaupt hinreichend sind für die Bindung zweier negativ einwertiger Reste zu einem Mischhalogen, und wie weit dann die Vergleiche zwischen echtem Mischhalogen und Mischpseudohalogen gezogen werden können, wird erst bei zunehmender Kenntnis auf diesem Gebiet zu entscheiden sein. So hätte z. B. die Gegenüberstellung mit Chlor-jod einen Leitfähigkeits-Effekt in Nitro-benzol erwarten lassen, doch konnte keiner festgestellt werden, eine Tatsache, welche gegen die mutmaßliche Bildung der Ionen  $\text{Br}^-$  und  $\text{C}(\text{CN})_3^-$  spricht. Für die gemischten Halogene wurde von P. Walden<sup>6)</sup>, sowie von L. Bruner<sup>6)</sup> die Dissoziation in Halogen-Kationen und -Anionen wahrscheinlich gemacht und durch Bruner und Galecki<sup>7)</sup> das Leitvermögen ihrer nitro-benzolischen Lösungen bewiesen.

In der Affinitätsreihe der Halogene steht dem Tricyanmethyl das Chlor am nächsten. Die Zersetzungs-Spannung der  $n/_{10}$ -Kaliumchlorid-Lösung wurde früher zu 1.98 V gemessen<sup>8)</sup>. Zur Gewinnung des freien dimeren Körpers  $[\text{C}(\text{CN})_3]_2$  könnte also die Einwirkung von Chlor auf Tricyanmethyl-silber einen Weg bieten, einen aussichtsreicheren aber die Elektrolyse, wie wir später berichten werden.

Die Namengebung auf diesem Gebiete erfordert der Einheitlichkeit halber noch eine Bemerkung. Gilt für das Pseudohalogen  $\text{C}(\text{CN})_3$  die vorgeschlagene Benennung, so muß folgerichtig das Molekül  $\text{HC}(\text{CN})_3$  Tricyanmethyl-wasserstoff<sup>9)</sup> genannt werden. Damit schließt sich die Bezeichnungsweise an die gebräuchliche an, welche z. B. für die Verbindungen  $\text{HCl}$  und  $\text{HSCN}$  die Ausdrücke Chlorwasserstoff und Rhodanwasserstoff benützt. Die wäßrige Lösung von  $\text{HC}(\text{CN})_3$  ist aus dem gleichen Grunde

<sup>5)</sup> Birckenbach und Kellermann, l. c. S. 792.

<sup>6)</sup> P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, III (Handbuch d. allgem. Chemie von W. Ostwald und O. Drucker, IV (1924), S. 166.

<sup>7)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **84**, 513 [1913].

<sup>8)</sup> Birckenbach und Kellermann, l. c. S. 792.

<sup>9)</sup> Die bisher übliche Bezeichnung „Cyanofom“ drückt lediglich die formale Analogie zum Chloroform aus, deutet aber keine der Eigenschaften der Verbindung an.

als Tricyanmethylwasserstoffsäure zu bezeichnen. Man ist gebunden, die Unstimmigkeit der Nomenklatur auch an den Salzen zu beseitigen. Die Verbindung  $\text{K.C(CN)}_3$  sollte Kalium-tricyanmethylid<sup>10)</sup> heißen, wenn man nicht vorzieht, Tricyanmethyl-kalium zu sagen, wobei als Vorbild die Benennung z. B. Chlorkalium dient.

Das Brom-tricyanmethyl entsteht bei dem Umsatz von Brom mit Tricyanmethyl-silber in absol., auf  $-10^\circ$  gekühltem Äther nach der Gleichung:  $\text{Ag.C(CN)}_3 + \text{Br}_2 = \text{AgBr} + \text{Br.C(CN)}_3$ . Es handelt sich bei dieser Reaktion nicht um ein Gleichgewicht, wie es bei der Einwirkung von Jod auf Silberselenocyanid festgestellt wurde<sup>11)</sup>; sie verläuft vielmehr in der Richtung des Bromverbrauchs, denn der Versuch zeigt, daß Brom-tricyanmethyl aus Silberbromid in Äther kein Brom frei macht. Die unter Feuchtigkeits-Ausschluß abgeheberte ätherische Lösung läßt nach dem Abdunsten einen meist schwach gelblich gefärbten Krystallkuchen von Brom-tricyanmethyl gewinnen; durch Sublimation, die jedoch mit Verlust verbunden ist, wird die Reinigung erzielt.

Der Umsatz des Silbersalzes mit Brom ist nicht an Äther gebunden, er geht ebenso in anderen organischen Mitteln, wie Benzol, Chloroform, vor sich, wobei nach einigem Stehen Gelbfärbung auftritt, offenbar infolge Einwirkung durch den reaktionsfähigen Körper.

In Bezug auf die Eigenschaften des Brom-tricyanmethyls ist Folgendes hervorzuheben: Die frisch sublimierten Krystalle, von unangenehm-dumpfm, nachhaltig-stechendem Geruch sind rein weiß. Sie lassen unter dem Mikroskop rhombische Formen erkennen, die im polarisierten Lichte gerade auslöschten. Die Löslichkeit des Brom-tricyanmethyls in allen Arten von Solvenzien ist beträchtlich; auch flüssiges  $\text{SO}_2$  löst Brom-tricyanmethyl leicht auf; beim Absieden des Lösungsmittels krystallisiert der Körper unverändert aus. In Alkohol tritt der Geruch von Brom-cyan, in Aceton der beißende des halogenierten Acetons auf. Die ätherische Lösung leitet den Strom nicht. Bei  $68^\circ$  färbt sich Brom-tricyanmethyl gelbrot und schmilzt bei  $72^\circ$  unter Zersetzung zu einer roten Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt des aus Äther krystallisierten, wie der des umsublimierten Körpers ist derselbe. Das gleiche gilt für das Molekulargewicht, das für beide die normale Formel  $\text{Br.C(CN)}_3$  erkennen läßt. Gegen Feuchtigkeit ist die Substanz sehr empfindlich; im offenen Gefäß wird sie bald gelb, schließlich rotbraun; auch im Exsiccator zeigt sich, langsamer, der gleiche Vorgang. Ein Krystall verursacht auf feuchtem blauen Lackmuspapier zuerst Rötung; später bleicht die Farbe um das Korn herum aus. Aus alkoholischer Ammoniumjodid-Lösung, auch aus wäßriger Jodkalium-Lösung, wird Jod in Freiheit gesetzt:  $\text{Br.C(CN)}_3 + 2\text{KJ} = \text{K.C(CN)}_3 + \text{KBr} + \text{J}_2$ . In der wäßrigen Lösung verläuft dieser Vorgang schneller als die Verseifung des Brom-tricyanmethyls und daher quantitativ; er gibt eine einfache Art der Reinheits-Bestimmung des Körpers an die Hand.

In wäßriger Kaliumbromid-Lösung tritt beim Zusatz von  $\text{Br.C(CN)}_3$  Brom auf, im Gegensatz also zu dem Versuch mit Silberbromid in der äthe-

<sup>10)</sup> Die kurze, hier gut passende Bezeichnung „Methid“ ist bereits für die den Chinonen vergleichbaren Verbindungen verwendet, welche an Stelle des Sauerstoffes die Methylengruppe tragen.

<sup>11)</sup> Birckenbach und Kellermann, l. c. S. 2378.

rischen Lösung des Körpers, bei dem dies nicht geschieht. Jedoch geht in Wasser die Hydrolyse des Brom-tricyanmethyls voraus, und erst diese, das Auftreten von unterbromiger Säure neben freier Säure, bedingt die Ausscheidung des Broms.

Brom-tricyanmethyl wird durch wäßrige schweflige Säure unter Reduktion zu  $\text{HC}(\text{CN})_3$  und  $\text{HBr}$  gelöst. Das Bromid-Ion läßt sich potentiometrisch mit  $n/10$ -Silbernitrat-Lösung bestimmen. Silberbromid fällt zuerst aus. Der Potentialsprung am Ende seiner Fällung wird durch die begleitenden Ionen nicht behindert. Diese Methode liefert rasche Brom-Analysen des Körpers.

Kaliumcyanid in wäßriger Lösung reagiert mit Brom-tricyanmethyl nach der Gleichung:  $\text{KCN} + \text{Br} \cdot \text{C}(\text{CN})_3 = \text{K} \cdot \text{C}(\text{CN})_3 + \text{BrCN}$ . Sofort nach dem Überschichten der Cyanid-Lösung mit der ätherischen der Substanz wird der heftige Geruch des Brom-cyans deutlich. Es konnte kein Anhalt für die Bildung des noch unbekannten Tetracyan-methans gefunden werden. Der Körper läßt sich auf diesem Wege nicht darstellen. Die Einwirkung von Halogencyan auf das Tricyanmethyl-silber, schon früher geprüft<sup>12)</sup>, versagt ebenfalls. Die vergleichende Untersuchung der Einwirkung von Kaliumcyanid auf Chlor-jod förderte das analoge Resultat zutage:  $\text{KCN} + \text{JCl} = \text{KCl} + \text{JCN}$ .

Wasser löst die Krystalle von  $\text{Br} \cdot \text{C}(\text{CN})_3$  langsam auf. Die äußeren Erscheinungen dabei verraten einen verwickelten Gang der Hydrolyse. Anfangs zeigt sich schwache Gelbfärbung; sie verblaßt nach einem Tage, kehrt aber nach 3 Tagen wieder, um dann zu bleiben. Die frisch hergestellte Lösung reagiert gegen Lackmus sauer und bleichend. Wichtig für die Kennzeichnung des Brom-tricyanmethyls ist das Auftreten von freiem Hypobromit, welches der wäßrigen Lösung die erste Gelbfärbung verleiht. Doch wird der zu Beginn deutliche Geruch nach unterbromiger Säure bald überdeckt durch den unangenehm stechenden des Brom-cyans, das sich in sekundärer Reaktion bildet. Die rasche Veränderlichkeit der Lösung, zeitliche Abnahme des Oxydationswertes und Zunahme des Bromcyans, erschweren die Ermittlung der Hydrolysen-Konstante.

Wäßrige Alkalilauge löst Brom-tricyanmethyl rasch unter Neutralisation auf; sein charakteristischer Geruch verschwindet, die Lösung wird schwach gelb gefärbt. Für 1 Mol. des Körpers werden 2 Mol. Lauge verbraucht. Der Oxydationswert sinkt im Gegensatz zu den wäßrigen Lösungen schnell. Nach 5 Min. scheidet die mit Kaliumjodid versetzte, angesäuerte Lösung Jod aus, das noch 12% des aus der Einwage berechneten Oxydationswertes entspricht. Nach 12 Stdn. ist der Oxydationswert völlig vernichtet. Fast das gesamte Brom geht in Bromid über; potentiometrische Titrationsen ergaben 80–90% der Theorie. Das Hypobromit wird sonach verbraucht.

Aus Silberjodid in ätherischer oder benzolischer Suspension macht Brom-tricyanmethyl Jod frei. Zu der Annahme, daß es sich bei dieser Umsetzung um ein kompliziertes Gleichgewicht handelt, berechtigt der Verlauf eines Versuches, bei dem eine benzolische Jodlösung durch Brom-tricyanmethyl Farbaufhellung erfährt, analog wie beim Versetzen von Jodlösung mit Brom. Während hier die Farbänderung auf die Bildung von Jod-brom

<sup>12)</sup> Hantzsch und Osswald, l. c. S. 650.

zurückzuführen ist, kann sie dort durch die Reaktion:  $\text{Br} \cdot \text{C}(\text{CN})_3 + \text{J}_2 = \text{J} \cdot \text{C}(\text{CN})_3 + \text{JBr}$  Erklärung finden.

Silber-selenocyanid, in benzolischer Suspension, reagiert mit Brom-tricyanmethyl; es tritt die Farbe des Broms auf. Beim Ausschütteln des Benzols mit wäßriger schwefliger Säure fällt Selen. Offenbar tauscht der Rest Tricyanmethyl mit Selenocyan. Brom und freies Selenocyan befinden sich in Lösung, voraussichtlich im Gleichgewicht mit dem Misch-halogen  $\text{Br} \cdot \text{SeCN}$ .

Für den Umsatz mit Tricyanmethyl-silber wurden außer mit Brom aus der Reihe der Halogene noch Versuche mit Jod angestellt. Sie zeigten, daß unter den Bedingungen der Brom-tricyanmethyl-Darstellung keinerlei Austausch der Reste stattfindet.

Die besonderen Eigenschaften des Brom-tricyanmethyls lassen seine Eignung zu organischen Synthesen erhoffen, bei denen der Körper die Stelle eines Moleküls Halogen vertritt. Um allgemein zu entscheiden, ob derartige Reaktionen möglich sind, wurde das additionsfähige Äthylen als Beispiel gewählt. Die vorläufigen Versuche zeigen, daß tatsächlich Äthylen, wenn das trockne Gas über festes Brom-tricyanmethyl geleitet wird, mit diesem im molaren Verhältnis 1:1 reagiert. Dabei entsteht ein roter, in organischen Solvenzien schwer, in Lauge leicht löslicher, vermutlich polymerer Körper unbekannter Struktur.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des Tricyanmethyl-silbers<sup>13)</sup>.

Zu einer kalten, aus 7 g Natrium bereiteten Natriumäthylat-Lösung wird eine Lösung von 10 g Malonitril in 50 ccm absol. Alkohol gegeben. Diese Lösung, in der Malonitril und Natrium im Verhältnis des Dinatrium-malonitrils vorhanden sind, reagiert mit 16 g Brom-cyan, in alkohol. Lösung, unter Bildung von Tricyanmethyl-natrium und Natriumbromid. Der Umsatz ist durch Kühlen zu mäßigen. Auf dem Wasserbade wird der Alkohol abdestilliert und aus dem trocknen, braunrot gefärbten Salzgemisch die Hauptmenge der färbenden Verunreinigung mit Äther weggenommen. Die völlige Entfärbung der sodann bereiteten, noch braunen, wäßrigen Lösung des Salzurückstandes gelingt durch Ausschütteln mit Tierkohle. Nach Zusatz von verd. Ammoniak wird nun durch 25 g Silbernitrat unter kräftigem Rühren das schwerer lösliche Bromid herausgefällt, im Filtrat davon ist das Tricyanmethyl-natrium. Aus der mit Salpetersäure wieder neutralisierten Lösung liefert die hinreichende Menge Silbernitrat, etwa 25 g, die gesamte Ausbeute an Tricyanmethyl-silber. Auflösen des Silbersalzes in konz. Ammoniak und Filtrieren vom Ungelösten nimmt die Reste von Silberbromid weg. Das mit Salpetersäure neuerdings ausgefällte, weiße, am Licht unveränderliche Tricyanmethyl-silber ist rein. Die Ausbeute beträgt etwa 90% der Theorie.

Zur Analyse wurde eine Probe in konz. Schwefelsäure gelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser Silber mit  $n_{10}$ -Kaliumjodid potentiometriert.

0.2231, 0.2997 g Sbst.: 11.31, 15.10 ccm  $n_{10}$ -KJ-Lsg.

$\text{AgC}(\text{CN})_3$ . Ber. Ag 54.51. Gef. Ag 54.7, 54.4.

<sup>13)</sup> Diese Vorschrift bietet gegenüber der älteren Bereitung von Schmidtman, Hantzsch und Osswald, l. c., einige Vorteile.

## Umsatz von Brom mit Tricyanmethyl-silber.

Das Brom wurde in Ampullen eingewogen und der zur Suspension des Silbersalzes verwendete absol. Äther so abgemessen, daß das Halogen, in ihm gelöst, möglichst genau eine  $n_{10}$ -oxydierende Lösung liefern konnte. Das Doppelte der auf Brom berechneten Menge Silbersalz wurde in dem Äther aufgeschlämmt, die Glaskugel mit dem Brom zugegeben und dann das allseits verschlossene Gefäß auf etwa  $-10^0$  gekühlt. Noch bevor das Brom erstarrt, geschieht seine Freisetzung durch Zerschleudern der Kugel mit dem Rührer, der in der üblichen Weise mit Hg-Dichtung eingeführt ist. Die erst braune Farbe der Lösung blaßt ab, der Äther wird nach einigem Rühren farblos. Das Silbersalz, zu Beginn weiß, nimmt den gelblichen Ton des Bromsilbers an. Obwohl das Brom sichtlich verschwindet, nimmt der Oxydationswert der ätherischen Lösung, jodometrisch bestimmt, nicht ab, ihr Titer bleibt erhalten. Nach der Reduktion der ätherischen Lösung mit wäßriger schwefliger Säure ist Bromid-Ion nachweisbar; seine Menge beträgt die Hälfte des angewandten Broms, so daß Oxydations- und Bromid-Wert im Verhältnis 2:1 stehen, wie von der Formel  $\text{Br} \cdot \text{C}(\text{CN})_3$  gefordert wird.

Zum Versuch angewandt: Br in Ampulle: 0.4189 g = 26 Millimol in 52 ccm Äther.  
 $\text{Ag} \cdot \text{C}(\text{CN})_3$ : 1.0 g = ca. 50 Millimol in 52 ccm Äther.

Für 10 ccm der umgesetzten farblosen Äther-Lösung:

Ber.  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.: 10 ccm. Gef.  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.: 9.84 ccm.

10 ccm der gleichen Äther-Lösung brauchten nach der Reduktion zur Bestimmung des Bromids 4.87 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ -Lsg.

$\text{Br} \cdot \text{C}(\text{CN})_3$ . Ber. Verhältnis: Gesamtoxydationswert/Bromidwert = 2.00.

Gef.  $9.84/4.87 = 2.02$ .

Bei einem anderen Versuch wurde nach dem Umsatz des Broms der Äther quantitativ abfiltriert und die Gesamtmenge des Broms darin bestimmt; sie beträgt die Hälfte des angewandten.

Zum Versuch angewandt: Br: 0.3570 g,  $\text{Ag} \cdot \text{C}(\text{CN})_3$ : 0.884 g.

Die gesamte, farblose, ätherische Lösung mit schwefliger Säure reduziert und das Bromid-Ion potentiometrisch bestimmt: verbr. 22.05 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ -Lsg.; also:

Br Gef. 0.1762 g. Br Ber.  $0.3570/2 = 0.1785$  g.

Wird an Stelle eines Überschusses von Silbersalz die berechnete äquivalente Menge genommen, so kann die Entfärbung der Lösung nicht erreicht werden; sie bleibt schwach brombraun. Sicher wird ein Teil des Tricyanmethyl-silbers so von Silberbromid umhüllt, daß es für den Umsatz ungenützt bleibt.

Bei einem derartigen Versuch wurde das Verhältnis Gesamtoxydationswert/Bromidwert gefunden zu 1.92.

Es läßt darauf schließen, daß bei der Anwendung äquivalenter Mengen nur etwa 95% des angewandten Broms verbraucht werden. Ein Überschuß von etwa 10% an Tricyanmethyl-silber genügt, um die vollständige Entfärbung des Broms in der Lösung zu erreichen.

## Isolierung des Brom-tricyanmethyls.

Das Gefäß für den Umsatz größerer Mengen Silbersalz mit Brom besaß zwei schräge Ansätze, deren einer für die Zugabe von flüssigem Brom aus einer Bürette, deren anderer für die Einführung eines Filterrohres diente,

durch welches die Lösung des Brom-tricyanmethyls vom Silber-Niederschlag abgetrennt und in ein zweites Gefäß herübergesaugt werden konnte. Verwendung von Schliffverbindungen und Quecksilberdichtung des Rührers verhinderten den Zutritt von Luft-Feuchtigkeit. Zu der auf  $-10^{\circ}$  gekühlten Suspension von 4.5 g Tricyanmethyl-silber in 50 ccm absol. Äther tropft 1 ccm = 3.1 g Brom. Bis zum Verschwinden der Bromfarbe muß etwa 15 Min. kräftig gerührt werden. Nach dem erstmaligen Abhebern der Lösung wird das Silbersalz mit 50 ccm absol. Äther ausgewaschen und die gesamte Lösung im Vakuum abdestilliert, wobei gegen Ende das Brom-tricyanmethyl meist schwach gelb auskrystallisiert. Die Ausbeute (2.5–3 g) entspricht, trotz des vollkommenen Verbrauches an Brom, nur etwa 80–85 % d. Th., bezogen auf das angewandte Brom, und nur etwa 70 %, bezogen auf das eingewogene Silbersalz. Die Schuld an dem Verlust trägt die Flüchtigkeit des Körpers, der mit den Äther-Dämpfen in die Pumpe geht.

Zur Sublimation des Brom-tricyanmethyls eignet sich die Vorrichtung nach Nicolaysen<sup>14)</sup>. Der pistolen-ähnliche Kühler wird bis auf etwa 2 cm dem zu sublimierenden Körper nahegebracht. Die Temperatur ist nicht über  $40^{\circ}$  zu steigern, Feuchtigkeit völlig auszuschließen. Die Dauer des Überganges von etwa 3 g Brom-tricyanmethyl an den Kühler beträgt rund einen Tag. Der Verlust infolge Bildung eines roten, schwerflüchtigen, polymeren Körpers ist etwa 25 %.

Zur Kontrolle, ob bei der Verbrennung vorzeitige Verluste durch die Flüchtigkeit des Körpers entstehen, wurde in einem Vorversuch zwischen Ofen und Azotometer eine Waschflasche mit konz. Kaliumjodid-Lösung eingeschaltet. Sublimierendes Brom-tricyanmethyl hätte sich durch Jodausscheidung anzeigen müssen. Die Lösung blieb farblos.

0.1708 g Sbst.: 0.1760 g  $\text{CO}_2$ . — 0.2280 g Sbst.: 52.7 ccm N ( $18^{\circ}$ , 701 mm).

Br.C(CN)<sub>3</sub>. Ber. C 28.2, N 24.73. Gef. C 28.1, N 25.01.

Zur Bestimmung des Broms wurde festes Brom-tricyanmethyl in die wäßrige Lösung von  $\text{SO}_2$  gegeben und das entstandene Bromid-Ion mit  $n/10$ -Silbernitrat potentiometrisch titriert. Nach Beendigung der Bromid-Fällung, die sich durch einen raschen Potentialgang zu erkennen gibt, wurde das ausgefällte Silbersalz zur Kontrolle gewogen.

0.2731, 0.3748 g Sbst.: 16.10, 221.5 ccm  $n/10$ - $\text{AgNO}_3$ -Lsg. und 0.3025, 0.4183 g AgBr.

Br.C(CN)<sub>3</sub>. Ber. Br 47.0. Gef. Br 47.1, 47.4.

Die Bestimmung des Restes C(CN)<sub>3</sub> durch Ausfällen seines Silbersalzes aus der vom Bromsilber abfiltrierten Lösung ist nicht möglich, da die freie Säure offenbar Zersetzung erleidet; der gesammelte Silber-Niederschlag ist dem Gewichte nach zu wenig, sein %-Gehalt an Silber zu gering:  $\text{AgC(CN)}_3$ . Gef. 53.8, theoret. 54.5.

Der Oxydationswert von Brom-tricyanmethyl wurde durch Titration des Jods bestimmt, das sich beim Eintragen der Krystalle in wäßrige, starke Jodkalium-Lösung ausschied.

0.1009, 0.2560, 0.2052 g Sbst.

Br.C(CN)<sub>3</sub>. Ber. 11.88, 30.12, 24.28 ccm  $n/10$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.

Gef. 11.80, 30.15, 24.18 ccm  $n/10$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.

Die kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung von Br.C(CN)<sub>3</sub> (169.95) in benzolischer Lösung ergab für die nicht sublimierte Sbst.: 174, 171; für die sublimierte Sbst.: 176.

<sup>14)</sup> Chem.-Ztg. 25, 1031 [1901].

### Umsatz von Brom-tricyanmethyl mit Kaliumcyanid.

Zu 10 ccm  $m_{/20}$ -ätherischer Lösung von Brom-tricyanmethyl wurden 10 ccm  $m_{/10}$ -wäßriger Kaliumcyanid-Lösung gegeben. Das Mol-Verhältnis  $\text{Br.C(CN)}_3 : \text{KCN}$  war also 1 : 2. Der heftige Geruch des Brom-cyans trat sofort auf. Nach einigem Schütteln wurde mit  $n_{/10}$ -Silbernitrat potentiometrisch die Menge Kaliumcyanid bestimmt, welche bei dem Umsatz nicht verbraucht worden war; sie entsprach 5.0 ccm  $n_{/10}$ - $\text{AgNO}_3$ -Lösung, so daß demnach äquimolekulare Mengen von Brom-tricyanmethyl und Kaliumcyanid mitsammen reagierten. In einem anderen Versuch wurde eine gewogene Menge  $\text{Br.C(CN)}_3$  in Äther gelöst, mit der äquimolekularen Menge  $n_{/10}$ -KCN-Lösung, dann mit Silbernitrat im Überschuß versetzt und das ausfallende weiße Silbersalz filtriert, gewogen und analysiert. Es ist Tricyanmethyl-silber.

Angew.  $\text{Br.C(CN)}_3$ : 0.1726 g;  $n_{/10}$ -KCN-Lsg.: 10.15 ccm.

$\text{Ag.C(CN)}_3$ . Ber. 0.2010 g; Ag 54.6. Gef. 0.2036 g; Ag 54.6.

Die mit Kaliumcyanid versetzte Lösung des Brom-tricyanmethyls reagiert mit Kaliumjodid erst beim Versetzen mit Säure; diese bewirkt die Reaktion des Brom-cyans mit Jodwasserstoff zu Bromwasserstoff, Blausäure und Jod.

10 ccm 1.06- $n_{/10}$ -ätherischer Lösung von  $\text{Br.C(CN)}_3$  reagierten mit der äquimolaren Menge von  $n_{/10}$ -KCN-Lsg. Nach dem Versetzen mit Schwefelsäure wurde das ausgeschiedene Jod mit  $n_{/10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. titriert. Ber. 10.6 ccm. Gef. 10.2 ccm  $n_{/10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Die Versuche zeigen, daß der Umsatz des Brom-tricyanmethyls mit Kaliumcyanid quantitativ Halogen-cyan liefert. Zuweilen tritt spurenweise Bromid auf, dessen Menge anwächst, wenn zur wäßrigen Kaliumcyanid-Lösung festes Brom-tricyanmethyl gegeben wird. Die Ursache dafür ist in dem Umsatz mit der Lauge des hydrolytisch gespaltenen Kaliumcyanids zu suchen.

### Umsatz von Chlor-jod mit Kaliumcyanid.

Das Chlor-jod zeigte sich bei der Titration des aus Kaliumjodid ausgeschiedenen Jods als 99-proz. Nach der Reduktion mit wäßriger schwefliger Säure ließ sich durch potentiometrische Titration der Halogen-Ionen das Verhältnis  $\text{J : Cl} = 0.994 : 1$  bestimmen.

Gewogene Proben von Chlor-jod wurden in Äther aufgenommen und zur gelbroten Lösung unter Umschütteln  $n_{/10}$ -Kaliumcyanid-Lösung zugegeben. Vollkommenes Verschwinden der Färbung des Äthers gibt den Verbrauch des Chlor-jods an. Die Titration mit  $n_{/10}$ -KCN-Lösung kann leicht auf  $\frac{1}{10}$  ccm genau ausgeführt werden. Sie beweist, daß auf 1 Mol Jodchlorid 1 Mol Kaliumcyanid in Reaktion tritt.

Angewandt: 0.3315, 0.3012 g JCl. Ber. (unter der Annahme der Reaktion äquimolaren Mengen der Komponenten und unter Berücksichtigung, daß das Chlor-jod nur 99-proz. ist) 20.10, 18.36 ccm  $n_{/10}$ -KCN-Lsg. Gef. 20.20, 18.37 ccm  $n_{/10}$ -KCN-Lsg.

Das beim Umsatz mit Kaliumcyanid entstehende Chlorid wird durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat gemessen und zur Kontrolle gewogen. Halogencyan stört die Titration nicht.

Angewandt: 0.2976 g JCl.

Ber. 18.10 ccm  $n_{/10}$ -KCN-Lsg.; 18.10 ccm  $n_{/10}$ - $\text{AgNO}_3$ -Lsg.

Gef. 17.89 ccm  $n_{/10}$ -KCN-Lsg.; 17.80 ccm  $n_{/10}$ - $\text{AgNO}_3$ -Lsg.

Ber. aus dem Verbrauch an Silbernitrat: 0.2552 g  $\text{AgCl}$ . Gef. 0.2570 g  $\text{AgCl}$ .



Die Versuche zeigen, daß das gesamte Chlor des Chlor-jods beim Umsatz mit Kaliumcyanid in Chlor-Ion übergeführt werden kann, indessen Jod zu Jod-cyan gebunden wird. Zuweilen treten geringe Mengen Jodid auf; bis zu 4 % des gesamten Jods konnten beobachtet werden. Die Ursache für die Bildung von Jodid liegt in der Verseifung durch die Lauge des hydrolysierten Kaliumcyanids.

#### Umsatz von Brom-tricyanmethyl mit Äthylen.

Über gewogene Proben der festen Substanz, die sich in Porzellanschiffchen befanden, wurde trocknes Äthylen (aus Äthylenbromid und Zink) geleitet und die Gewichtszunahme festgestellt. Die Aufnahme des Äthylens wird erschwert durch die Zähigkeit des sich bildenden roten Produktes, welches unverändertes Brom-tricyanmethyl umschließt und der Reaktion entzieht. Seine Menge wurde bestimmt. Die Substanz kam zu dem Zweck samt Schiffchen in starke Kaliumjodid-Lösung; die Jod-Ausscheidung erfolgte träge, sie wurde vollständig beim Zerstoßen des roten Körpers mit einem Glasstab. Die Analysen weisen genügend hin auf den Umsatz äquimolekularer Mengen von Äthylen und Brom-tricyanmethyl.

Br.C(CN)<sub>3</sub>: 0.2324, 0.2567 g Subst. Gewichtszunahme: 0.0190, 0.0159 g. Unverbrauchte Substanz, jodometrisch bestimmt: 0.1078, 0.1530 g, also reagierten: 0.1246, 0.1037 g Br.C(CN)<sub>3</sub>. Molares Verhältnis: Br.C(CN)<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 1:0.916; 1:0.937.

#### Bestimmung der Zersetzungs-Spannung.

Es wurde in gleicher Weise wie früher<sup>15)</sup> verfahren (Fig. 1).

$n/_{10}$ -K.C(CN)<sub>3</sub>-Lsg.:

Volt .....	1.9	2.0	2.05	2.10	2.15	2.20	2.25	2.30	2.40
Teilstriche am Ampèremeter ....	2	2	2	6	12	22	36	58	160

Gesättigte absol.-äthylalkoholische Lösung von K.C(CN)<sub>3</sub>:

Volt .....	1.0	1.1	1.2	1.3	1.35	1.4	1.45	1.5	1.6
Teilstriche am Ampèremeter ....	2	2	2	2	2	3	7	12	29

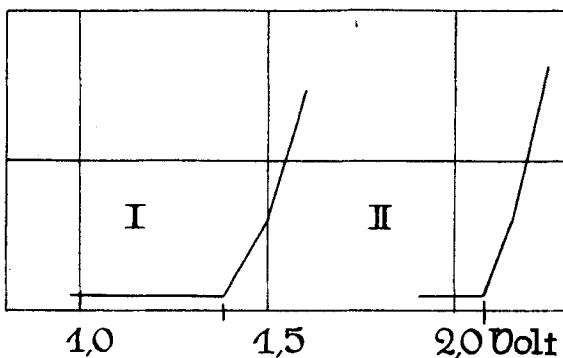


Fig. 1.

I. Gesättigt. äthylalkohol. Lsg.: 1.38 V.

II.  $n/_{10}$ -K.C(CN)<sub>3</sub>-Lsg.: 2.08 V.

<sup>15)</sup> Birckenbach und Kellermann, l. c., S. 792.

# Leitfähigkeit nitro-benzolischer Lösungen von Brom-tricyan-methyl.

Bei den Versuchen ihrer Messung zeigte sich stets die Merkwürdigkeit, daß in dem gemessenen Bereich  $\nu = 5.9$  bis  $\nu = 6.6 \times 10^3$  l pro Mol die spezif. Leitfähigkeit einen konstanten Wert beibehielt. Während diese für das Nitro-benzol zu  $< 1 \times 10^{-7} \text{ l}/\Omega$  gefunden wurde, lieferten alle Lösungen bis zur Konzentration  $1.5 \times 10^{-4} \text{ Mol/l}$  die zeitlich unveränderliche spezif. Leitfähigkeit  $4.8 \times 10^{-6} \text{ l}/\Omega$ . Erst bei weiterem Verdünnen, das in der üblichen Weise durch Pipettieren vorgenommen wurde, fiel das Leitvermögen ab<sup>16)</sup> (Fig. 2). Die Konstanz der Leitfähigkeit innerhalb eines weiten Gebietes

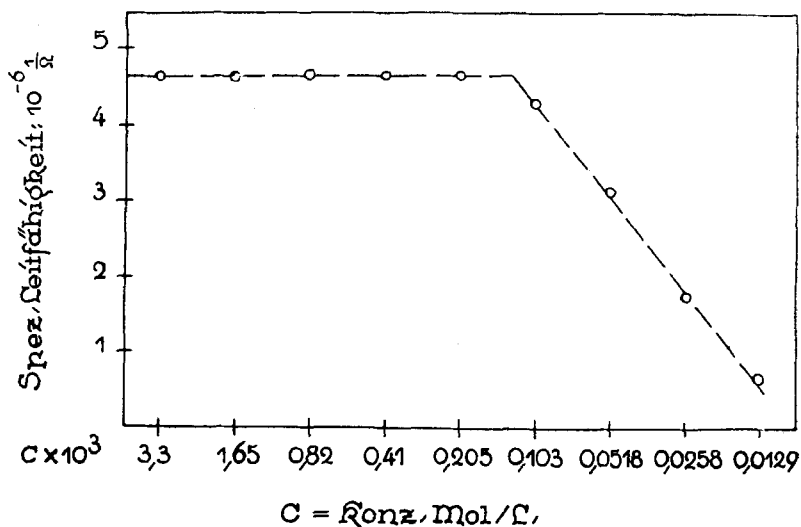


Fig. 2.

der Konzentration weist darauf hin, daß das Brom-tricyanmethyl sich nicht direkt, etwa mit seinen mutmaßlichen Ionen  $\text{Br}^-$  und  $\text{C}(\text{CN})_3^-$  an der Stromleitung beteiligt, da sonst als Verdünnungs-Effekt ein Rückgang der spezif. Leitfähigkeit auftreten müßte. Die Erscheinung läßt darauf schließen, daß in dem verwendeten Nitro-benzol ( $n_D = 1.5529$ ) Spuren eines Körpers enthalten sind, welche mit dem Brom-tricyanmethyl reagieren und Leitvermögen erzeugen. Da dessen Ursache also an das Vorhandensein einer Verunreinigung und seine Größe an den Umsatz dieser Spuren mit dem Brom-tricyanmethyl gebunden scheint, kann die Verdünnung erst dann einen Rückgang der spezif. Leitfähigkeit hervorrufen, wenn die Konzentration des Brom-tricyanmethyls in Nitro-benzol geringer wird als die Konzentration seiner

<sup>16)</sup> Vergleichbare Verhältnisse fanden Bruner und Galecki, l. c. S. 507, bei der Untersuchung der Leitfähigkeit von Lösungen des Broms in ebenfalls „feuchtem“, d. h. nicht besonders vor Luft-Feuchtigkeit geschütztem Nitro-benzol. Auch dort war die spezif. Leitfähigkeit weitgehend unabhängig von der Verdünnung konstant. Doch gelang es den Autoren, unter Einhaltung größter Vorsichtsmaßnahmen, nicht-leitende nitro-benzolische Bromlösungen herzustellen; vergl. auch Bruner und Sahbill, Ztschr. physikal. Chem. **84**, 569 [1913].

Verunreinigung. Tatsächlich tritt von  $c = 1.5 \times 10^{-4}$  Mol/l ein rascher Abfall der Leitfähigkeit bei weiterer Verdünnung ein. Wird Wasser für das Auftreten der Leitfähigkeit verantwortlich gemacht, so berechnet sich seine Konzentration, entsprechend der Verdünnung des Brom-tricyanmethyls, bei welcher der Rückgang der spezif. Leitfähigkeit anfängt, zu  $1.5 \times 10^{-4}$  Mol/l = 2.7 mg/l Nitro-benzol.

## 21. Felix Haurowitz und Konrad Zirm: Über Porphyrine und ihre Metallsalze.

[Aus d. Medizin.-chem. Institut d. Dtsch. Universität in Prag.]

(Eingegangen am 26. November 1928.)

Die Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome nach Zerewitinoff<sup>1)</sup> hat H. Fischer<sup>2)</sup> und R. Kuhn<sup>3)</sup> zu wichtigen Schlüssen über die Konstitution der Porphyrine geführt. Die Zerewitinoffsche Methode liefert jedoch bei den Blutfarbstoff-Derivaten schwankende Resultate, die im Gegensatz zu den scharfen und eindeutigen Werten stehen, die man mit dieser Methode bei anderen Verbindungen erhält. H. Fischer<sup>2)</sup> hat als Ursache dieses eigenartigen Verhaltens die durch das große Molekulargewicht der Blutfarbstoff-Derivate veränderte Reaktionsfähigkeit angegeben.

Bei unseren Versuchen konnten wir die von H. Fischer und seinen Mitarbeitern gefundene Inkonstanz der Resultate bestätigen. Als wesentlichen Grund dieser Inkonstanz müssen wir vor allem die spontane Änderung der Zusammensetzung von Grignards Reagens ansehen. Die Stärke des Reagens nimmt — im Einklang mit Meisenheimers<sup>4)</sup> Beobachtungen — schnell ab, wenn es mit O<sub>2</sub> in Berührung kommt. Bei den Bestimmungen nach Zerewitinoff ist diese Änderung des Titors im allgemeinen belanglos, denn die meisten organischen Verbindungen reagieren nach den Angaben von Flaschenträger<sup>5)</sup> quantitativ unter CH<sub>4</sub>-Entwicklung, solange das Reagens mindestens 0.8-normal ist. Nur krystallwasser-haltige Verbindungen benötigen nach Flaschenträger ein 1.5-n. Reagens, wenn beide H-Atome des Krystallwassers quantitativ reagieren sollen. Die Porphyrine und ihre Metallverbindungen verhalten sich ähnlich den krystallwasser-haltigen Verbindungen; sie enthalten anscheinend H-Atome, die nur mit starkem Reagens reagieren. Wir fanden beispielsweise für Cl-Hämin bei schwachem Reagens 2–3 aktive H-Atome, bei starkem Reagens 3–6 aktive H-Atome (Vers. I–12).

Diese H-Atome können nicht Krystall-Wasser (-Alkohol, -Essigsäure) angehören, da unsere Präparate bei 110° und 12 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Natron-

<sup>1)</sup> Zerewitinoff, B. 40, 2023 [1907].

<sup>2)</sup> H. Fischer und Postowsky, Ztschr. physiol. Chem. 152, 300 [1926]. — H. Fischer und E. Walter, B. 60, 1987 [1927]. — H. Fischer und Rothemund, B. 61, 1268 [1928].

<sup>3)</sup> R. Kuhn, L. Brann, C. Seyffert und M. Furter, B. 60, 1151 [1927], 61, 127 [1928].

<sup>4)</sup> J. Meisenheimer und W. Schlichenmayer, B. 61, 2029 [1928].

<sup>5)</sup> B. Flaschenträger, Ztschr. physiol. Chem. 146, 218 [1925].