zeigt in bezug auf Löslichkeit nahezu die gleichen Eigenschaften wie das vorhergehende Derivat.

0,1267 g gaben 0,1958 g CO_2 und 0,0483 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_8\text{N}_3$.	Ber.	C 42,24	H 3,96 %
	Gef.	C 42,14	H 4,23 „

Genf, Organ.-chemisches Laboratorium der Universität.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XCVII. Über die Umsetzung von Rhodaniden mit Brom in wäßriger Lösung;

von

W. König.

In den letzten Jahren ist durch zahlreiche Arbeiten die außerordentlich große Reaktionsfähigkeit des Bromcyans dargestellt worden, das insbesondere bei der Aufspaltung cyclischer Amine die vortrefflichsten Dienste leistet. Von dem Gedanken ausgehend, daß das bislang noch unbekannte Bromrhodan, BrSCN , ähnliche Eigenschaften aufweisen müßte, hat der Verfasser versucht, diese Substanz unter Beobachtung derselben Kautelen zu synthetisieren, die für die Darstellung von Bromcyan eingehalten werden müssen. Bekanntlich hat Scholl¹⁾ zuerst darauf hingewiesen, daß man letzteres nur dann in fast quantitativer Ausbeute bekommt, wenn man Cyankaliumlösung unter Kühlung zu überschüssigem Brom tropfen läßt, während bei umgekehrtem Verfahren hochmolekulare, humusartige Substanzen entstehen. Es hat sich nun gezeigt, daß bei der Einwirkung von Brom auf Rhodanide ganz ähnliche Erscheinungen auftreten, wiewohl die Bildung des gewünschten Bromrhodans nicht konstatiert werden konnte. Wie aus der Literatur ersichtlich ist, hat die Umsetzung von Halogenen mit Rhodansalzen zu wiederholten Malen Forscher — u. a. Liebig und Wöhler — beschäftigt, es scheint aber, als ob sie alle Brom bzw. Chlor stets nur auf überschüssiges Rhodanid reagieren ließen. Hierbei bilden sich verschiedene Produkte, die unter dem Namen Pseudoschwefelcyan (CNS) zusammengefaßt werden und in naher Beziehung zu dem „Kanarin“ genannten substantiven gelben Baumwollfarbstoff stehen. Über die Bildungsweise dieser Substanzen sind wir insbesondere durch eingehende Arbeiten von Goldberg²⁾ aufgeklärt worden. Während sich nun in einer der Liebigschen³⁾ Arbeiten die Beobachtung verzeichnet

¹⁾ Ber. 28, 1823; 2471.

²⁾ Dies. Journ. [2] 63, 41, 465; 64, 166, 439.

³⁾ Pogg. Ann. 15, 545—548 (1829).

findet, daß bei Einwirkung von Chlor auf trockene Rhodanide nebenher auch Chlorcyan entstehe, sind in den Goldbergschen Publikationen als Nebenprodukte bei der Umsetzung von Chlor oder Brom mit Rhodankalium in wäßriger Lösung wohl Schwefelsäure, Rhodanwasserstoff, Blausäure und Ammoniak angegeben,¹⁾ nicht aber Halogencyanid. Und doch bildet sich letzteres ganz quantitativ, wenn man nur so verfährt, daß von Anfang an Brom stets im Überschuß bleibt. Die Reaktion verläuft dann absolut scharf im Sinne folgender Gleichung:

$$\text{KSCN} + 8\text{Br} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{KBr} + \text{BrCN} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{HBr},$$

was durch eine Reihe analytischer Untersuchungen festgestellt werden konnte.

Zur Verwendung gelangte eine etwa doppelt normale wäßrige Lösung von Brom, der zur Verminderung der Tension ca. 10% KBr zugesetzt waren. Der genaue Gehalt an Halogen wurde jodometrisch (mit KJ und $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat) ermittelt. Ein abgemessenes Volumen dieser Lösung wurde vorsichtig unter gutem Rühren mit Rhodanidlösung (KSCN oder NH_4SCN), die nach Volhard mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat eingestellt worden war, bis zum Verschwinden der Braunfärbung versetzt. Der scharfe Endpunkt der Titration konnte mit Jodkaliumstärkepapier unschwer festgestellt werden, da Bromcyan nur sehr langsam damit reagiert. Die gebildete freie Gesamtsäure wurde acidimetrisch mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge und Phenolphthalein als Indikator bestimmt. Der Neutralisationspunkt konnte auch in diesem Falle vollkommen deutlich erkannt werden, da die Geschwindigkeit der Umsetzung von Bromcyan mit Alkali relativ sehr gering ist. — Schließlich wurde noch die gebildete Schwefelsäure gewichtsanalytisch als BaSO_4 bestimmt.

Da es für Bromcyan noch keine genaue Bestimmungsmethode gibt, so konnte es zwar nicht quantitativ, aber doch immerhin in einem Betrage von ca. 80% der von der Gleichung geforderten Menge ermittelt werden, indem es in das Bromhydrat des Glutakonaldehyddianilids²⁾ übergeführt wurde.

Von den recht gut untereinander übereinstimmenden Ergebnissen zahlreicher, auf diese Weise ausgeführter Versuche seien hier zum Beweise für die Richtigkeit obiger Gleichung nur die folgenden angeführt:

I. 50 ccm Bromlösung von Titer $\frac{1,974}{10}$ erforderte bis zur völligen Entfärbung 12,15 ccm Rhodankaliumlösung vom Titer $\frac{1,023}{10}$, das sind 12,4 ccm $\frac{n}{10}$ KSCN. Die Rechnung fordert: $\frac{50 \cdot 1,974}{8} = 12,34$ ccm $\frac{n}{10}$ KSCN. Zur Neutralisation der hierbei resultierenden Flüssigkeit wurden ferner 98,9 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge verbraucht; für 8 Äquivalente Säure berechnen sich: 98,7 ccm $\frac{n}{10}$ KOH.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 63, 45.

²⁾ Dasselbst 69, 123.

II. 30 cem Bromlösung vom Titer $\frac{1,913}{10}$ brauchten 7,15 cem n_{10} - NH_4SCN und danach 57,4 cem n_{10} - KOH .

Berechnet: $\frac{30,1,913}{8} = 7,175 \text{ ccm } n_{/10}\text{-NH}_4\text{SCN}$ und $57,4 \text{ ccm } n_{/10}\text{-KOH}$.

Aus derselben Lösung wurde das SO_4 -Ion als BaSO_4 ausgefällt. Gefunden wurden 0,1680 g BaSO_4 , entsprechend 0,06917 g SO_4 . Berechnet: $7,15 \cdot 0,009607 = 0,06869$ g SO_4 .

III. 50 ccm Bromlösung vom Titer $\frac{1,974}{10}$ wurden mit 12,5 ccm n_{10} -KSCN entfärbt und dann zweimal mit je 15 ccm Äther extrahiert. Die so erhaltene ätherische Bromcyanlösung wurde mit 1 ccm Pyridin und 1 ccm Anilin versetzt, mäßig erwärmt und mehrere Stunden lang stehen gelassen, wonach sich eine reichliche Krystallisation des bromwasserstoffsäuren Dianilids: $C_6H_5-N \begin{array}{c} \diagup \\ H \end{array} C \begin{array}{c} \diagdown \\ H \end{array} - C \begin{array}{c} \diagup \\ H \end{array} = C \begin{array}{c} \diagdown \\ H \end{array} - C \begin{array}{c} \diagup \\ H \end{array} = C \begin{array}{c} \diagdown \\ H \end{array} - NHC_6H_5$

ausgeschieden hatte. Ohne daß letzteres abfiltriert wurde, verjagte man den Äther auf dem Wasserbade, löste den Rückstand in wenig Alkohol und fällte durch Eingießen dieser Lösung in eiskaltes, mit 2 cem HBr und etwas KBr versetztes Wasser den Farbstoff aus. Er wurde auf dem Goochtiigel abfiltriert, mit wenig Wasser ausgewaschen und bei ca. 50° im Vakuum bis zur Konstanz getrocknet. Erhalten wurden 0,339 g Farbstoff, $C_{17}H_{17}N_2Br + H_2O$, während sich $\frac{1,974.50.0,3471}{8.10} = 0,428$ g berechnen. — Mit anderen Worten: es wurden 79,3% des gebildeten Brom-
evans nachgewiesen.

Wie man aus vorstehendem ersieht, kann die Einwirkung von Brom auf Rhodansalze nach verschiedenen Richtungen hin für die Maßanalyse nutzbringend verwendet werden; insbesondere können folgende Fälle unter Umständen eine gewisse praktische Bedeutung haben:

1. Der Gehalt einer Lösung an freiem Brom läßt sich bequem entweder a) mit einer eingestellten Rhodanidlösung oder b) mit Normal-Kalilauge bestimmen.

2. Eine Rhodanidlösung läßt sich anstatt mit Silbernitrat entweder mit einer Bromlösung von bekanntem Gehalt oder — was für die Praxis natürlich wertvoller ist — mit Normal-Kalilauge einstellen.

Schließlich möge noch erwähnt werden, daß nach vorläufigen Versuchen sich auch freies Chlor in ganz analoger Weise umsetzt, während freies Jod mit Rhodansalzen in wäßriger Lösung nicht zu reagieren vermag, wie das Ergebnis des folgenden Versuches lehrt:

20 ccm Bromlösung vom Titer 1,991 wurden mit überschüssigem Jodkalium und dann mit 8 ccm n_{10} -KSCN versetzt. Beim Zurücktitrieren des Jods mit n_{10} -Thiosulfat wurden 39,85 ccm des letzteren verbraucht. Das ist aber fast ganz genau die theoretische Menge.

Man wird also offenbar die Reaktion auch zur quantitativen Bestimmung von freiem Brom neben freiem Jod verwenden können.

Dresden, den 24. Oktober 1911.