

Über die Reaktion von Brom mit Alkalicyanuraten

Von

W. Gottardi

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 1. Februar 1967)

Die Umsetzung von Brom mit wäßrigen Lösungen der tertiären und sekundären Kalium- und Natriumcyanurate liefert ein Gemisch der Salze der Mono- und Dibromoisocyanursäure. Trilithium- und Dilithiumcyanurat geben bei Bromüberschuß reine Dibromoisocyanursäure. Monolithiumcyanurat reagiert zu einem Gemisch von Cyanursäure, Mono- und Dibromoisocyanursäure. Es werden einige Eigenschaften und Reaktionen der erstmals beschriebenen Dibromoisocyanursäure angegeben.

The reaction of bromine with aqueous solutions of tertiary and secondary sodium and potassium salts of cyanuric acid yields a mixture of the salts of mono- and dibromo-isocyanuric acid. Using bromine in excess tri-lithium and dilithium cyanurate yield pure dibromo-isocyanuric acid. Mono-lithium cyanurate reacts to give a mixture of cyanuric and brominated acids. Some properties and reactions of the novel compound, dibromo-isocyanuric acid, are reported.

Die Umsetzung eines Cyanursäuresalzes mit Brom wurde das erstmalig von *Chattaway* und *Wadmore*¹ beschrieben. Die genannten Autoren setzten, mit der Absicht Tribromoisocyanursäure darzustellen, eine 5proz. wäßrige tertiäre Kaliumcyanuratlösung in der Kälte mit Brom um und erhielten dabei eine blaßgelbe Substanz, die sich an der Luft unter Bromabgabe zersetzte. Das erhaltene Reaktionsprodukt faßten sie, ohne irgendwelche Analysen anzugeben, als ein „Bromadditionsprodukt“ eines Bromiminoderivates der Cyanursäure auf, bei dem nicht alle Imino-H-Atome durch Brom ersetzt sind.

¹ *F. D. Chattaway* und *J. Mello Wadmore*, *J. Chem. Soc.* **81**, 191 (1902).

In jüngerer Zeit berichtete *Ken-ichi Morita*² über die Darstellung der Tribromoisocyanursäure; dabei erhielt er durch Zutropfen einer tertiären Kaliumcyanuratlösung zu überschüssigem Brom weiße bis schwach gelbgefärbte Produkte von stark wechselndem Bromgehalt, die er ohne weitere Charakterisierung als Tribromoisocyanursäure bezeichnete.

Durch Schütteln einer wäßrigen Suspension von Mononatriumcyanurat mit Brom erhielt *Winkelmann*³ ein fein kristallines thermolabiles Pulver, das er als Monobromoisocyanursäure mit unbestimmtem Kristallwassergehalt betrachtete.

In der vorliegenden Arbeit, deren Ziel die Synthese der Tri-, Di- und Monobromoisocyanursäure war, wurde die Reaktion tertiärer, sekundärer und primärer Alkalicyanurate in wäßriger Lösung mit Brom untersucht. Es waren dabei starke Unterschiede zwischen den Kalium- und Natriumsalzen einerseits und den Lithiumsalzen andererseits festzustellen.

Die tertiären Kalium- und Natriumsalze der Cyanursäure geben mit Brom sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei Eiskühlung sofort ausfallende, alkalihaltige, acetonunlösliche und im getrocknetem Zustand gelb bis orange gefärbte Produkte, die auf Grund ihres Alkali- und Bromgehaltes nicht als reine Verbindungen, sondern als Gemische der Salze der Mono- und Dibromoisocyanursäure angesehen werden können. Ihre Eigenschaften sind identisch mit denen der von *Chattaway* bzw. *Ken-ichi Morita* dargestellten Präparaten; sie wurden nicht weiter untersucht.

Trilithiumcyanurat gibt bei Eiskühlung ebenfalls ein lithiumhaltiges, in Aceton unlösliches Produkt. Wird die Reaktion jedoch in größerer Verdünnung und bei Zimmertemperatur ausgeführt, so erhält man ein lithiumfreies, vollkommen acetonlösliches Produkt, dessen Bromgehalt auf ein Gemisch der freien Mono- und Dibromoisocyanursäure hinweist.

Bei Anwendung eines Bromüberschusses fällt reine Dibromoisocyanursäure aus; die erwartete Tribromoverbindung wurde jedoch nicht erhalten.

Das Kriterium der Acetonunlöslichkeit ist bei der Identifizierung der festen Reaktionsprodukte ein wichtiges Hilfsmittel. So sind die Bromderivate der Cyanursäure in Aceton gut löslich, während die freie Cyanursäure, ihre Alkalisalze sowie die Alkalisalze der Mono- und Dibromoisocyanursäure in Aceton praktisch unlöslich sind.

Die Reaktion mit sekundären Alkalicyanuraten zeigt ein ähnliches Bild. Die Kalium- und Natriumsalze liefern acetonunlösliche Produkte mit hohem Alkaligehalt. Sekundäres Lithiumcyanurat reagiert bei Eiskühlung ebenso. Bei Zimmertemperatur und Anwendung eines etwa

² *Ken-ichi Morita*, Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 347 (1958).

³ *E. Winkelmann*, Dissertation Univ. Mainz, 1957.

50proz. Bromüberschusses fällt reine kristallisierte Dibromoisocyanursäure aus. Die dabei erzielte Reinheit beträgt 98–99%.

Ein Bromüberschuß ist unbedingt notwendig, da bei Verwendung der theoretisch erforderlichen Brommenge die Ausbeute sehr gering und das ausfallende Produkt mit Cyanursäure verunreinigt ist.

Die Reaktion von Brom mit primären Alkalicyanuraten wurde wegen der geringen Löslichkeit des Kalium- und Natriumsalzes nur mit Monolithiumcyanurat untersucht. Es wurden hierbei lithiumfreie Gemische von Cyanursäure, Mono- und Dibromoisocyanursäure erhalten, deren Zusammensetzung sehr vom Bromüberschuß und der Konzentration der Lösung abhing. Reine Monobromoisocyanursäure konnte nicht erhalten werden.

So fiel z. B. aus einer 2,2proz. wäßrigen Lösung von Monolithiumcyanurat mit etwa 150% Bromüberschuß ein kristallines Produkt mit einem Bromgehalt von 33,1% aus (ber. für Monobromoisocyanursäure: 38,4%). Es bestand aus Cyanursäure (12,3%) und einem Gemisch von 54% Mono- und 46% Dibromoisocyanursäure. Ein anderer Versuch in 1proz. Lösung mit 200% Bromüberschuß lieferte ein Produkt, das sogar 39% Brom enthielt, also mehr als die zu erwartende Menge, und trotzdem mit Cyanursäure verunreinigt war.

Offenbar ist die Monobromoisocyanursäure einer weiteren Bromierung zugänglich, während Cyanursäure, das schwer lösliche Hydrolyseprodukt der Monobromoisocyanursäure, nicht bromiert wird und ausfällt. Wie in gesonderten Versuchen festgestellt wurde, reagiert freie Cyanursäure nicht mit Brom, weder in wäßriger Lösung noch im trockenen System, auch nicht bei erhöhter Temperatur (bis 300° C).

Die nach der Vorschrift von *Winkelmann*³ erhältliche, vermeintliche Monobromoisocyanursäure erwies sich auf Grund des IR-Spektrums und der Analyse (Br 27,8%; Lit.: Br 28,6%, Na 3,3%) hauptsächlich als ein kristallwasserhaltiges Gemisch des Salzes der Monobromoisocyanursäure und freier Cyanursäure. Der in Aceton lösliche Teil der Substanz beträgt nur etwa 1,5%.

Diskussion der Ergebnisse

Während die auch großtechnisch ausgeführte Umsetzung von Chlor mit tertiären Alkalicyanuraten sehr einfach zur Trichloroisocyanursäure führt, war die Darstellung der analogen Bromverbindung im wäßrigen System nicht möglich. Als einzige definierte Verbindung konnte im wäßrigen System nur Dibromoisocyanursäure dargestellt werden, wobei als Ausgangsprodukt Dilithiumcyanurat diente.

Der wesentliche Unterschied zwischen Chlor und Brom bei der Reaktion mit Alkalicyanuraten scheint auf Löslichkeits- und Hydrolyseeffekten zu beruhen. So sind die Kalium- und Natriumsalze der Mono- und Dibromoisocyanursäure zum Unterschied von den analogen Chlorverbindungen schwer löslich. Die Lithiumsalze der Mono- und Dibromoisocyanursäure jedoch sind viel leichter löslich. Aus diesem Grunde fallen statt diesen die schwerer löslichen freien Säuren aus.

Auf Grund der viel leichteren Hydrolysierbarkeit der N—Br-Bindung im Vergleich zur N—Cl-Bindung ist bei der Darstellung der Dibromoisocyanursäure im wäßrigen System ein Bromüberschuß erforderlich, um die Hydrolyse zurückzudrängen und ein reines Produkt zu erhalten. Die Tribromoisocyanursäure ist im Gegensatz zur Trichloroisocyanursäure so hydrolyseempfindlich, daß sie aus wäßriger Lösung nicht dargestellt werden kann.

Die Dibromoisocyanursäure

Diese hier zum erstenmal dargestellte reine Verbindung fällt in Form von länglichen rechteckigen Blättchen aus. Lithiumhaltige Verunreinigungen können nur in Spuren nachgewiesen werden. Ein vollkommen alkalifreies Präparat kann durch Sublimation im Vakuum erhalten werden; Reinigung durch Umkristallisation aus heißem Bromwasser (75—85° C) ist ebenfalls möglich. Die thermische Stabilität ist (Zersetzungspunkt 307—309° C, in trockenem N₂) für eine N-Bromverbindung ungewöhnlich hoch.

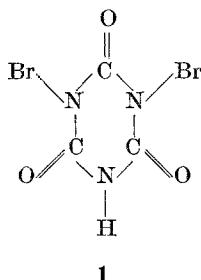
Das IR-Spektrum zeigt eine starke C=O-Bande bei 1730 cm⁻¹. Dies deutet darauf hin, daß es sich tatsächlich um ein Derivat der Isocyanursäure handelt, d. h. daß das Halogen an Stickstoff und nicht an Sauerstoff gebunden ist.

Außer in Aceton ist die Verbindung auch in Methyläthylketon, *DMF* und Acetonitril bei Zimmertemperatur gut löslich. Bei längerem Stehenlassen, vor allem bei erhöhter Temperatur, zersetzen sich jedoch diese Lösungen allmählich. In Alkohol findet Lösung unter Zersetzung statt. In Wasser ist die Dibromoisocyanursäure schwer löslich, es tritt jedoch langsame Hydrolyse ein. Mit Ammoniak (gasförmig und in wäßriger Lösung) erfolgt stürmische Zersetzung, deren Endprodukt Cyanursäure (in quantitativer Ausbeute) ist.

Mit angesäuerter KJ-Lösung kommt es zu Jodausscheidung. In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist die Dibromoisocyanursäure ohne Zersetzung löslich, wie aus der jodometrischen Analyse solcher Lösungen (nach Verdünnen mit Eis) ersichtlich ist.

Lösungen in konz. Schwefelsäure, vor allem in Oleum, zeichnen sich durch besondere Bromierungsfähigkeit von aromatischen Verbindungen mit stark desaktivierenden Gruppen (Substituenten 2. Ordnung) aus, worüber demnächst berichtet werden wird.

Beim Erhitzen im trockenem Chlorstrom auf 150° C erfolgt ein Austausch von Brom gegen Chlor und es entsteht in quantitativer Ausbeute die bereits bekannte Dichloroisocyanursäure. Dieser Befund sowie die Hydrolyse zu Cyanursäure, die Analyse und das IR-Spektrum erlauben es, die Verbindung als Dibromoisocyanursäure (1) zu identifizieren.



Experimenteller Teil

Analyse: Brom wurde gravimetrisch und jodometrisch bestimmt:

Gravimetrisch: Die Einwaage wurde mit 2 cm³ konz. NH₃-Lösung aufgeköcht, mit HNO₃ angesäuert und das Bromid als AgBr gefällt.

Jodometrisch: Die eingewogene Probe wurde in kalter konz. H₂SO₄ gelöst, mit Eis verdünnt und mit einer Spatelspitze KJ versetzt. Nach 20 Min. Stehen im Dunkeln wurde mit Thiosulfat titriert. Die dabei erzielten Werte stimmen sehr gut mit den gravimetrisch ermittelten überein.

Wurde hingegen die Analysesubstanz als Suspension in angesäuerter KJ-Lösung titriert, wie dies bei den alkalihaltigen Reaktionsprodukten erforderlich war, die sich nur unvollständig und unter Zersetzung in konz. H₂SO₄ lösen, so waren die gefundenen Brom-Werte zu tief und wiesen eine ziemliche Streuung auf.

Natrium und *Kalium* wurde nach Abbrauchen mit Schwefelsäure als Sulfate gravimetrisch bestimmt.

Cyanursäure wurde IR-spektroskopisch identifiziert und ausgewogen.

Umsetzung von Trikalium- bzw. Trinatriumcyanurat mit Brom

Zu einer eisgekühlten Lösung von 6,45 g (0,05 Mol) Cyanursäure und 8,42 g KOH (0,15 Mol) in 500 ml Wasser wurden langsam 24 g Brom (0,15 Mol) unter starkem Rühren zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wurde noch ½ Stde. weitergerührt. Der entstandene Festkörper wurde abgenutscht, mit wenig eiskaltem Bromwasser gewaschen, im Vak. über KOH und anschließend 3 Tage über P₂O₅ getrocknet. Ausb. 15,5 g (orange-gelbes kristallines Pulver). Die Analysenwerte (K 14,6, Br 44,2) entsprechen keiner reinen Verbindung, sondern einem nicht näher charakterisierbaren Gemisch der K-Salze der Mono- und Dibromoisocyanursäure.

Wurden unter denselben Verhältnissen statt KOH 6,0 g (0,15 Mol) NaOH eingesetzt, erhielt man 13,7 g eines orange-gelben kristallinen Pulvers. Die Analysenwerte (Na 8,1, Br 49,9) entsprechen wieder keiner reinen Verbindung.

Umsetzung von Trilithiumcyanurat mit Brom

Es wurde wieder wie beim Trikaliumcyanurat, jedoch mit 3,6 g LiOH (0,15 Mol) gearbeitet und 3 Stdn. gerührt. Ausb. 6,9 g reinweißes kristallines Pulver. Die Substanz enthält kein Lithium.

Der Bromgehalt (49,1%) entspricht einem Gemisch aus 61,5% Dibromoisocyanursäure und 38,5% Monobromoisocyanursäure.

Umsetzung von Dilithiumcyanurat mit Brom

Zu einer Lösung von 12,9 g Cyanursäure (0,1 Mol) und 4,79 g LiOH (0,2 Mol) in 1 l Wasser werden bei 20° auf einmal 20 ml Brom (62,4 g bzw. 0,39 Mol) gegeben. Durch kräftiges Schütteln bringt man hierauf alles Brom in Lösung und läßt im Eisschrank langsam abkühlen. Nach 24stdg. Stehen im Eisschrank, wobei die Reaktionsmischung gelegentlich umgeschüttelt wird, ist die Kristallisation beendet. Man saugt ab, wäscht mit wenig eiskaltem Bromwasser, preßt gut ab und trocknet im Vak. über KOH, dann 3 Tage über P₂O₅. Ausb. 25,4 g rechteckige Blättchen (88% d. Th.). Verwendet man nur 15 ml Brom, so sinkt die Ausb. auf 67% d. Th. Schmp. (Zers.): 307—309° C (in trockener N₂-Atmosphäre gemessen).

C₃HN₃O₃Br₂. Ber. C 12,56, H 0,35, N 14,65, Br 55,7.
Gef. C 12,40, H 0,44, N 14,45, Br 55,65

(gravimetr.; jodometrisch 55,0). Die Analysenprobe wurde durch dreimalige Sublimation (1 mm Hg, 210—230° C) gereinigt.

Umsetzung von Monolithiumcyanurat mit Brom

Es wurde wie vorher gearbeitet, jedoch 5,16 g Cyanursäure, 250 ml Wasser, 0,96 g LiOH (0,04 Mol) und 16 g Brom (0,1 Mol) eingesetzt. Das Rohprodukt (7 g weißes kristallines Pulver) wurde durch Extraktion mit absol. Aceton in einen bromhaltigen löslichen Anteil und reine Cyanursäure getrennt.

Der acetonlösliche Teil enthielt 46,4% (jodometrisch) Br; das entspricht einem Gemisch aus 54% Mono- und 46% Dibromoisocyanursäure.

Herrn Univ.-Prof. Dr. *E. Hayek*, der diese Arbeit ermöglicht hat, danke ich für die großzügige Unterstützung, Herrn Univ.-Doz. Dr. *E. Nachbauer* für wertvolle Diskussionsbeiträge bei der Abfassung des Manuskriptes.