

Effekt bemerkbar machen können (A_1 , C_1 , C_2 , C_3), können dies nicht in Absorption, und umgekehrt. Insgesamt sind 22 beobachtbare Frequenzen zu erwarten, davon 12 im Raman-Effekt (gegenüber 9 der Fig. 1) und 10 in Absorption (gegenüber 10 in Fig. 1). Polarisations-Messungen an den Raman-Linien des Naphthalins liegen zwar noch nicht vor; jedoch sollen die 5 total-symmetrischen Schwingungs-Formen A zu polarisierten und daher intensiven Raman-Linien führen; die Erfahrung gibt allerdings (Fig. 1) 6 kräftige Raman-Linien, wahrscheinlich ist aber jene bei 1460 als CH-Deformations-Frequenz anzusprechen. Somit lassen sich sämtliche, bisher am Schwingungs-Spektrum gewonnenen Erfahrungen mit den symmetrischen Formen b, c, d, nicht aber mit der un-symmetrischen Form a in Einklang bringen.

177. Lothar Birckenbach und Hans Kolb: Über Darstellung, Reaktionen und die Tautomerie von Cyanaten und der Cyansäure (XXIX. Mitteil.¹) zur Kenntnis der Pseudohalogene.)

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

(Eingegangen am 11. April 1935.)

Über den im Titel verzeichneten Gegenstand hatten wir schon früher berichtet²) und betont, daß sich außer dem neu dargestellten Quecksilber(II)-cyanat verschiedenartige Doppelcyanate der Oxy-nitril- und Keto-imid-Form („O- und N-Cyanate“) gewinnen lassen würden, von denen jetzt nachfolgende isoliert und charakterisiert wurden.

Aus Quecksilber(II)-salzen und Kaliumcyanat die O-Quecksilbercyanat-Doppelsalze: Quecksilbercyanat-Kaliumchlorid, $\text{Hg}(\text{OCN})_2$, KCl; Quecksilber-Kaliumcyanat, $3 \text{Hg}(\text{OCN})_2$, 2KOCN ; Quecksilber-Kaliumcyanat-Kaliumacetat, $2 \text{Hg}(\text{OCN})_2$, KOCN, $\text{KOOOC} \cdot \text{CH}_3$. Die entsprechenden isomeren N-Quecksilbercyanate ließen sich über Silbercyanat bzw. N-Quecksilbercyanat erzielen: $\text{Hg}(\text{NCO})_2$, KCl; $3 \text{Hg}(\text{NCO})_2$, 2KOCN ; $2 \text{Hg}(\text{NCO})_2$, KOCN, $\text{KOOOC} \cdot \text{CH}_3$; letzteres aus Wasser umkrystallisiert gab: $3 \text{Hg}(\text{NCO})_2$, 2KOCN .

Ferner wurden dargestellt Silber-Kaliumcyanat, 2AgNCO , KOCN und Tetramethyl-ammoniumcyanat, $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{OCN}$. Es verlohnte sich für unsere Zwecke nicht, weitere neue Cyanat-Doppelsalze zu bereiten, die nach orientierenden Versuchen sich ohne größere Mühe hätten gewinnen lassen.

Diese Cyanate sind farblos, schön krystallisierend, in Wasser gut löslich (Ausnahme 2AgNCO , KOCN), durch Mineralsäuren unter Cyansäure-Entwicklung zersetzbar; Sonnenlicht färbt sie zum Teil grau oder braun. Die Lösungen der Quecksilbercyanate werden namentlich in der Wärme und bei längerem Stehen trübe, später erfolgen farblose bis gelbe Ausfällungen, grelles Licht befördert den Vorgang; Alkalien fällen aus den O- und N-Quecksilbercyanat-Lösungen Quecksilberoxyd, im Unterschied zu N-Quecksilbercyanurat, das in reinem Zustande keine Gelbfärbung erfährt.

¹) XXVIII. Mitteil.: B. **67**, 1729 [1934].

²) Birckenbach u. Kolb, B. **66**, 1571 [1933].

In Frage der Komplex-Natur dieser Salze sind wir der Ansicht, daß sie bei dem in Wasser beständigen *O*- und *N*-Quecksilber-Kaliumcyanat-Kaliumacetat kaum, bei *O*- und *N*-Quecksilber-Kaliumcyanat, dem Quecksilbercyanat-Kaliumchlorid und Silber-Kaliumcyanat vorwiegt, denn mit Methylalkohol bis zum Gleichgewicht geschüttelt, zeigte z. B. Quecksilber-Kaliumcyanat in der Lösung das gleiche Verhältnis 3 Hg : 2 K, gegenüber den doch beträchtlichen Löslichkeits-Unterschieden der beiden Komponenten; dem entsprach es auch, daß bei seiner Umsetzung mit Jod und Cyclohexen in Methylalkohol der Jodverbrauch dem gesamten, an Quecksilber und Kalium gebundenen Cyanat gleichkam, während Kaliumcyanat allein in diesem Falle nur ganz wenig Jod verbraucht.

Die Untersuchung, ob die Überführung der *O*- in die *N*-Quecksilbercyanate und Rückverwandlung letzterer möglich ist, führte zu folgenden Resultaten: Die bei der Umsetzung von Kaliumcyanat mit Quecksilberchlorid oder -acetat bei Zimmer-Temperatur ausschließlich entstehenden *O*-Cyanate werden laut Raman-Befund durch Umkrystallisieren in kochendem Wasser in die entsprechenden *N*-Cyanate überführt, soweit sie nicht der Zersetzung anheimfallen. Der Komplex $\text{Hg}(\text{OCN})_2$, KCl ist leichter in das *N*-Cyanat überzuführen als jener der Formel $3 \text{Hg}(\text{OCN})_2$, 2 KOcN. Das aus Quecksilbernitrat und Kaliumcyanat gewonnene Quecksilber-Kaliumcyanat³⁾ erweist sich meist schon nach dem Umkrystallisieren bei etwa 50° als *N*-Cyanat. Die Umwandlung der *O*- in die *N*-Cyanate erfolgt bei höherer Temperatur, sie wird wahrscheinlich begünstigt durch Erhöhung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration. Da der rückläufige Vorgang in Lösungen niemals zu beobachten war, glauben wir, daß die gelösten Quecksilbercyanate in der *N*-Form stabiler sind.

Raman-Effekt und die Cyanate.

(Mit J. Goubeau.)

Der Raman-Effekt ermöglichte mit der Feststellung von zwei verschiedenen Schwingungs-Spektren — neben der noch zu diskutierenden, chemischen Methode — den sicheren Nachweis der *O*- und *N*-Salzformen und ihres Nebeneinander-Bestehens.

An erster Stelle wurden die Ausgangsstoffe Kaliumcyanat und Silbercyanat ausgemessen, dann die Quecksilbercyanat-Doppelsalze, am Schlusse die freie Cyansäure. Festes Kaliumcyanat zeigte eine kräftige Linie bei 2192 cm^{-1} und eine bei 857 cm^{-1} . Hingegen traten beim Silbercyanat zwei Linien um 1233 und 1297 cm^{-1} auf, die zweite mit größerer Intensität. Dieser Wert läßt sich in Übereinstimmung bringen mit den Spektren der Isocyan säure-ester⁴⁾, bei denen eine charakteristische Linie um 1410 — 1430 cm^{-1} festgestellt wurde.

Eine eingehende Diskussion der beiden Schwingungs-Spektren findet sich — weil nicht direkt zum vorliegenden Thema gehörig — in der auf S. 912 folgenden Abhandlung von J. Goubeau, dem wir für die Mitarbeit Dank schulden.

Diesen erheblichen Unterschied in den Schwingungs-Spektren des Kaliumcyanats einerseits, des Silbercyanats andererseits ließen gleichfalls alle aus

³⁾ Aus Quecksilbernitrat und Kaliumcyanat wird entgegen der früheren Mitteil.²⁾ ein Doppelsalz Quecksilbercyanat-Kaliumnitrat nicht gewonnen.

⁴⁾ Kopper u. Pongratz, Monatsh. Chem. **62**, 82 [1933].

Kalium- bzw. Silbercyanat dargestellten Quecksilbercyanate und deren Doppelsalze erkennen, wie aus den Ergebnissen der Aufnahme (Tabelle 7 auf S. 911) zu ersehen ist.

Cyansäure gelangte in verd. ätherischen Lösungen zur Aufnahme und wurde entwickelt aus: 1) Cyanursäure, 2) Silbercyanat und 3) *O*-Quecksilber-Kaliumcyanat mittels H_2S . Im letzteren Falle wurde nur eine verd. Lösung erhalten, die die Linien der Cyansäure kaum mehr erkennen ließ. Für alle Cyansäuren ergab sich übereinstimmend: 1204, 1307, 3320 cm^{-1} . Auch eine 100-proz. Säure, aus Cyanursäure hergestellt, ergab das gleiche Resultat. Andeutungen von Linien der *O*- oder einer dimeren Form waren nicht zu beobachten; sie könnten demnach höchstens in einer Menge unter 5%, wahrscheinlich sogar nur unter 2%, vorhanden sein.

Eine gesonderte Betrachtung erfordert die Tatsache, daß in fast allen Aufnahmen der *N*-Cyanate auch eine Linie in der Gegend von 2200 cm^{-1} zu sehen war, allerdings von geringer Intensität. Daraus ergibt sich, daß für die Bestimmung der *N*- bzw. *O*-Struktur der Cyanatgruppe die An- bzw. Abwesenheit der Doppellinie zwischen 1200 und 1300 cm^{-1} maßgebend ist. Ist diese Doppellinie nicht vorhanden, dagegen eine Linie von 2200 cm^{-1} , so liegt ein *O*-Cyanat vor, was auch durch die Umsetzung mit Jod und Cyclohexen (s. dort) bestätigt werden konnte. Sind andererseits die Doppellinie und die Linie bei 2200 cm^{-1} vorhanden, so besteht die Möglichkeit, daß einerseits ein reines *N*-Cyanat, andererseits aber auch ein Gemisch von *N*- und *O*-Cyanat vorliegt. Da sich besonders bei längerem Belichten von *N*-Quecksilbercyanat ergab, daß sich die Intensitäten derart verschoben, daß die Linie bei 2200 cm^{-1} , die anfänglich weit schwächer als die Doppellinie bei 1300 cm^{-1} war, dieser immer mehr gleich kam [22, 32, 50, 64]⁵⁾, ja in einigen Fällen sogar stärker wurde [19, 35] als diese, so war die Wahrscheinlichkeit einer Umwandlung von *N*- in *O*-Quecksilbercyanat gegeben. Die Jod-Cyclohexen-Umsetzung der der Belichtung unterworfenen Präparate erbrachte dann auch den für *O*-Cyanat charakteristischen Ester II. Da sein Auftreten jedoch schon durch die mehr oder minder starke Zersetzung der Proben bedingt sein kann, erscheint uns die Umwandlung von *N*- in *O*-Quecksilbercyanat durch Ultraviolett-Einstrahlung nicht gesichert.

Noch komplizierter liegen die Verhältnisse bei den Doppelsalzen, besonders denen, die Kaliumcyanat enthalten, da die Linie bei 2200 cm^{-1} dort ihren Ursprung haben kann. Die dabei auftretende Erhöhung der Frequenz spricht dafür, daß das Kaliumcyanat in einem Komplex gebunden ist. Als *N*-Cyanate -- oder besser als Cyanate mit *N*-Cyanat-Anteil -- wurden sie dann angesprochen, wenn sie vor allem die Doppellinie bei 1300 cm^{-1} zeigten; dies war ausnahmslos der Fall bei allen über Silbercyanat hergestellten, während die -- ohne Anwendung höherer Temperatur -- aus Kaliumcyanat bereiteten diese nicht zeigten.

O- und *N*-Cyanat-Nachweis auf chemischem Wege.

Wie wir früher darlegten²⁾, bietet auch der Umsetzungsprozeß der Cyanate mit Jod-Cyclohexen-Methylalkohol einen Stützpunkt für den Nachweis der *O*- und *N*-Form in den reinen Cyanaten; denn die *O*-Cyanate liefern

⁵⁾ Die in eckigen Klammern gefaßten Zahlen verweisen auf die entsprechenden, in Tabelle 7 zusammengefaßten Raman-Befunde.

hierbei den [2 - Jod - cyclohexyl] - allophansäure - methylester, $J.C_6H_{10}.NH.CO.NH.CO.OCH_3$ („Ester II“), die *N*-Cyanate den [2-Jod-cyclohexyl] - carbaminsäure - methylester, $J.C_6H_{10}.NH.CO.OCH_3$ („Ester I“). Die oben verzeichneten Quecksilber-Doppelcyanate sind gleichfalls dieser Jod-Umsetzung zugänglich. Allein es zeigte sich, daß auch die durch Raman-Aufnahme als *N*-Cyanate sicher erkannten Doppelcyanate den Ester II zu bilden vermögen, und daß bei an sich geringfügiger Änderung der Versuchs-Bedingungen, z. B. 10-proz. Jod-Überschuß, bei beiden Salzreihen die Ester-II-Bildung ausbleiben kann. Dieser früheren Beobachtungen²⁾ widersprechende Befund war die Veranlassung, daß wir uns erneut mit größerer Gründlichkeit der Jod-Cyclohexen-Umsetzung zuwandten. Das Resultat dieser Untersuchung präzisieren wir in folgenden Punkten: 1. Silber- und *N*-Quecksilbercyanat, der Jod-Cyclohexen-Umsetzung unterworfen, gaben in reinem Zustand nie etwas anderes als Ester I wie früher. 2. Alle kalium-haltigen Doppelcyanate, also auch die, in denen eine Komponente als *N*-Cyanat mittels Raman-Analyse festgestellt worden war, lieferten bei der Umsetzung mit äquivalenten Jodmengen gemeinhin Ester II, gleichzeitig Ester I, im Verhältnis von etwa 20:1—5:1. Selbst Gemische von Silber- bzw. *N*-Quecksilbercyanat mit Alkalisalzen gaben, sofern letztere in Methylalkohol etwas löslich waren, in analoger Weise Ester II. 3. Die Bildung des Esters II erforderte einige Stunden; voreiliges Abbrechen der Reaktion verhinderte seine Gewinnung in allen Fällen. 4. Bei einem Überschuß an Jod, von etwa 10% an, blieb beim Quecksilber-Kaliumcyanat, bei höherem Überschuß auch bei anderen Komplexsalzen, die Ester-II-Bildung aus; eine Erklärung vermögen wir nicht zu geben. 5. Als Nebenprodukte entstanden bei der Bildung von Ester I wie II immer der Methylester des 2-Jod-cyclohexanols und Cyansäure, sofern diese nicht mit Alkohol weiterreagierte. 6. Bleicyanat, durch das Raman-Ergebnis endgültig als *O*-Cyanat erkannt, unterlag kaum merklich der Jod-Umsetzung und bildete daher keinen Ester II. Die frühere, anders lautende Angabe²⁾ wird hiermit berichtigt⁶⁾. 7. Während Kaliumcyanat der Jod-Umsetzung kaum zugänglich ist und daher nur ganz geringe Mengen Ester II zu bilden vermochte — um größere Mengen daraus darzustellen, ist man auf die Elektrolyse angewiesen²⁾ — setzte sich Tetramethyl-ammoniumcyanat als *O*-Cyanat fast vollständig und glatt unter Ester-II-Bildung um. Das drängte nun auch zu der Vermutung, daß, nachdem aus allen kalium-haltigen Doppelcyanaten, auch solchen mit *N*-Cyanat-Anteil (Raman), doch stets nur immer der Ester II resultierte, Silber- und *N*-Quecksilbercyanat im Falle der Komplexbildung mit Kaliumsalzen als *O*-Cyanate reagieren. Dem entsprach es, daß die auf Cyanat bezogene Ausbeute an Ester II beim Doppelcyanat $3 Hg(NCO)_2$, $2 KOCN$ etwa 25%, beim Tripelsalz $2 Hg(NCO)_2$, $KOCN$, $KOOC.CH_3$ 40% d. Th. erreichte, entsprechend dem Verhältnis K:Gesamtcyanat = 2:8 und 2:5.

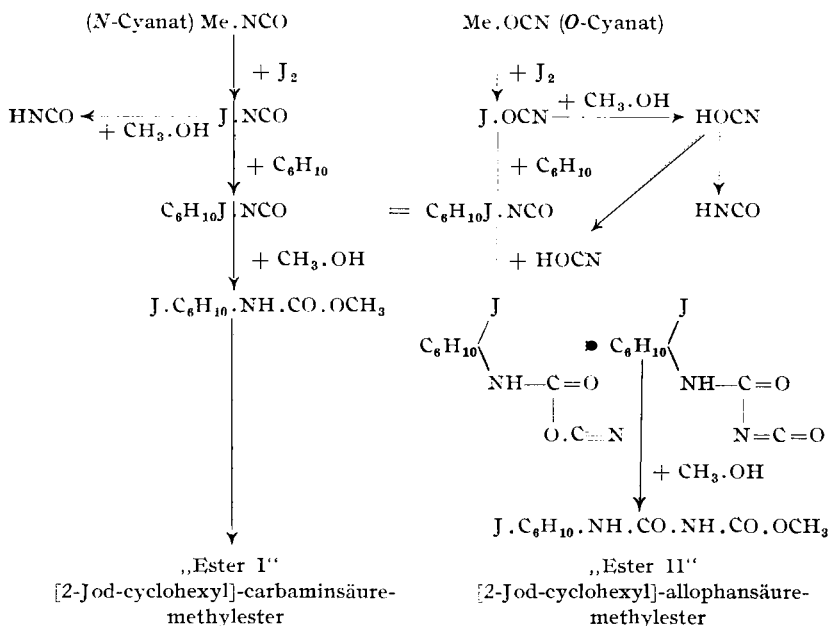
Der Reaktions-Mechanismus der Bildung von Ester I und II.

Die Bildung des Esters I aus den reinen *N*-Cyanaten des Silbers und Quecksilbers erklärt sich ungezwungen aus der Reaktion des primär

⁶⁾ Wir hatten uns auf eine alte Präparaten-Probe verlassen, mit der wir geringe Mengen Ester I erhielten. Schon früher haben Birckenbach und Goubeau gezeigt, daß sich Bleisalze mit Jod und Cyclohexen nicht umsetzen; B. 67, 1421 [1934].

entstehenden Jod-oxycyans mit Cyclohexen und der nachfolgenden Anlagerung von Methylalkohol?).

Da Ester II formelmäßig 1 Mol Cyansäure mehr besitzt als Ester I, müßte er entstehen, wenn [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanat vor der Alkohol-Anlagerung 1 Mol Cyansäure aufnimmt. Wie Versuche lehrten, ist das der Fall, aus den genannten Komponenten kann Ester II synthetisiert werden; er ist nach Schmp., Analyse und Reaktionen mit dem auf anderem Wege erhaltenen vollkommen identisch. Nimmt man also für die Ester-II-Bildung Cyansäure als Reaktions-Teilnehmer an, so kann man die Frage des Reaktions-Mechanismus als geklärt betrachten und unter Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse für die zu Ester I und II führenden Reaktions-Vorgänge nachstehendes Schema aufstellen, für dessen Richtigkeit noch Belege und Begründungen angeführt werden:



Da wir bei vorzeitigem Abbrechen der Jod-Cyclohexen-Umsetzung von *O*- und *N*-Quecksilbercyanaten beidemal [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanat nachweisen konnten, liegt kein Grund vor, für diese Art der Ester-II-Bildung einen anderen Reaktions-Verlauf anzunehmen; andererseits zeigte sich, daß *O*- und *N*-Cyanate im Isocyanat ein gleiches Zwischenprodukt bilden, weshalb aus der Anlagerungs-Reaktion an sich zunächst keine Aufklärung darüber zu erwarten ist, ob dem aus *O*-Cyanaten gebildeten Jod-oxycyan etwa die *O*-Struktur zukommt.

Leider blieben alle Versuche, aus *O*-Quecksilbercyanaten durch Umsetzung mit Jod in Äther Jod-oxycyan-Lösungen zu gewinnen, resultatlos, so daß ein direkter Vergleich mit dem aus *N*-Silbercyanat gewonnenen Jod-oxycyan nicht möglich war.

7) Birckenbach u. Linhard, B. 64, 1077, 1081 [1931].

Da nun aber nach allen Versuchen die durch Jod-Cyclohexen-Umsetzung der reinen *N*-Cyanate entstehende *N*-Cyansäure keinen Ester II zu bilden vermag, demnach also der Anlagerungs-Fähigkeit an die N:C-Doppelbindung des Isocyanates entbehrt, so muß eine „energie-reichere⁸⁾“, anlagerungsbereite Cyansäure (HOCN?) in Betracht gezogen werden, wie sie aus *O*-Cyanaten entstehen dürfte, und ferner ein zugehöriges isomeres Jod-oxycyan J.OCN, aus dem sie hervorgeht.

Die Annahme des Hereinspiels der normalen *O*-Cyansäure, die durch den Raman-Effekt nicht zu entscheiden war, stützt sich auf folgende Ergebnisse: 1) Die Ausbeute des aus [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanat, isolierter Cyansäure und Methylalkohol synthetisierten Esters II, die an sich einen großen Überschuß an Cyansäure erfordert und, auf diese bezogen, in allen Fällen kaum 5% erreicht, meist aber viel weniger, hängt ab von der Herkunft der Cyansäure; sie war ergiebiger bei der aus Cyanursäure als bei der aus Silbercyanat gewonnenen, wobei gealterte, ätherische Cyansäure-Lösungen aus Silbercyanat gleich starke, frische Lösungen in bezug auf die Ausbeute übertrafen. Ganz allgemein ergaben mit Äther verdünnte Reaktions-Gemische höhere Ester-II-Ausbeuten als solche ohne Äther. Wurde Cyansäure im Reaktions-Gemisch aus festem Cyanat mittels methylalkohol. Salzsäure oder Schwefelwasserstoffs in „statu nascendi“ erzeugt, so entstand bei Verwendung von Silbercyanat und *N*-Quecksilbercyanat kein, hingegen mit allen in dieser Arbeit ermittelten *O*-Cyanaten (auch Bleicyanat) und allen alkalisch-haltigen Komplexcyanaten glatt und prompt Ester II; die Ausbeuten daran übertrafen meist die nach der Jod-Cyclohexen-Methode erzielten, ein gewisser Beweis dafür, daß der Ester II als Reaktionsprodukt der Hauptreaktion anzusehen ist; er wird natürlich nicht gebildet, wenn aus Säuremangel Cyansäure nicht frei wird. 2) Aus *O*-Cyanaten, wie Kalium- oder *O*-Quecksilbercyanat, ließ sich konz. Cyansäure nicht gewinnen, weil sie sich zersetzte; anders war aus Silbercyanat durch Schwefelwasserstoff leichter konz. Säure zu erhalten. Diese, sowie aus *O*-Quecksilbercyanaten erhaltene verd. ätherische Cyansäure-Lösungen ergaben bei der Raman-Untersuchung gleiche Schwingungs-Spektren, nämlich nur die des *N*-Cyanates.

Wir kommen also für den anomalen Reaktions-Verlauf, der im System Cyanat, Jod, Methylalkohol bzw. [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanat, Cyansäure, Methylalkohol in dem Auftreten des Esters II (statt I) erblickt wird, zu der Auslegung, daß er durch *O*-Cyansäure verursacht wird, die, wie wir annehmen, im freien Zustand wenig beständig ist, zerfällt oder sich polymerisiert, in verd. Lösungen aber in die beständigere *N*-Cyansäure übergeht. Der Umstand, daß diese Cyansäure-Lösungen ihre Reaktions-Fähigkeit mit [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanat nicht restlos einbüßten, andererseits entsprechende, aus Silbercyanat hervorgegangene Lösungen diese erst erwarben, ließ auf ein Gemisch von Gleichgewichts-Isomeren $\text{NCOH} \rightleftharpoons \text{HNCO}$ schließen, das wohl fast ganz zugunsten der Keto-imid-Form liegt, und wahrscheinlich von der Art des Lösungsmittels beeinflusst wird.

Die Reaktion Cyansäure-Methylalkohol.

An den unerwarteten Reaktions-Verlauf, daß nämlich die aus den Jod-Cyclohexen-Methylalkohol-Umsetzungen hervorgehende

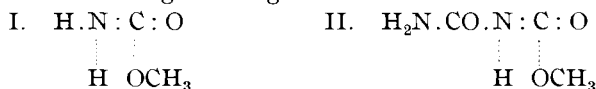
⁸⁾ Pauling u. Hendricks, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 641 [1926].

Cyansäure — soweit sie nicht Ester II bildet — mit Methylalkohol bald Carbaminsäure-methylester (Urethylan), bald Allophansäure-methylester oder beide zugleich bildet, knüpfte sich die folgende Untersuchung und Feststellung.

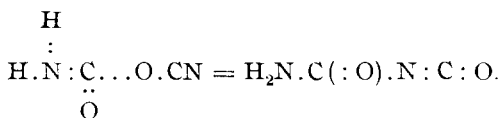
Die aus den reinen *N*-Cyanaten des Silbers und Quecksilbers durch Behandeln mit H_2S in Methylalkohol oder durch methylalkohol. HCl erzeugte Cyansäure lieferte ausschließlich Urethylan; im Falle ihrer Isolierung und Destillation und der nachträglichen Methylalkohol-Zugabe jedoch Urethylan und Allophansäure-methylester, wobei Äther als Verdünnungsmittel die Bildung von Allophansäure-methylester begünstigte; Cyansäure aus Cyanursäure reagierte in analoger Weise. Dagegen bildete die aus Kaliumcyanat, allen kalium-haltigen Quecksilbercyanaten und Gemischen von Silbercyanat mit Alkalisalzen, ferner aus Bleicyanat und Tetramethyl-ammoniumcyanat in Methylalkohol erzeugte Cyansäure immer und vorzugsweise Allophansäure-methylester, zuweilen wohl mit etwas Urethylan. Es wird auch hervorgehoben, daß Urethylan nicht durch nachträgliche Anlagerung von Cyansäure in Allophansäure-methylester übergeführt werden kann.

Die Cyansäure-Methylalkohol-Reaktion bildet sonach durchweg eine wertvolle Ergänzung der Ester-I—II-Reaktion zur Ermittlung der Struktur der Cyanate. Alle Ester II liefernden Cyanate erbrachten hier wie dort Allophansäure-methylester, und der Einfluß indifferenten Verdünnungsmittel äußerte sich in gleicher Richtung, in der Begünstigung der Bildung von Allophansäure-methylester. Bleicyanat, das, wie wir früher anführten, der Jod-Cyclohexen-Umsetzung sich kaum zugänglich zeigte, lieferte hier Allophansäure-methylester.

Unter Zugrundelegung der von Davis und Blanchard⁹⁾ für die Reaktion Cyansäure-Alkohol vertretenen Auffassung, daß für die Bildung von Urethylan die einfache Anlagerung von 1 Mol Alkohol an 1 Mol Cyansäure (I.) anzunehmen sei und bei der Bildung von Allophansäure-methylester der Alkohol-Anlagerung gemäß II die Dimerisation der Cyansäure vorausgehe, lassen sich aus unserer Untersuchung nachfolgende Schlüsse ziehen: Da mittels Raman-



Aufnahme Dicyansäure in der freien Cyansäure direkt nicht nachzuweisen war, könnte sie nur in einem geringen, jenseits der Erfassungs-Grenze liegenden Prozentsatz (vielleicht 2%) vorhanden sein. Ihre Entstehung setzt *O*-Cyansäure voraus, da nur aus *O*-Cyanaten in glatter Reaktion Allophansäure-methylester gewonnen werden konnte; in gealterter Säure aus *N*-Cyanaten kann ein Gehalt an Dicyansäure angenommen werden, ebenso in Äther-Lösungen. Schließlich nehmen wir an, da die Voraussetzungen zur Bildung des Allophansäure-methylesters in allen Fällen denen der Ester-II-Bildung entsprechen, daß die dimere Säure durch Anlagerung von 1 Mol *O*-Cyansäure an die $\text{N} = \text{C}$ -Doppelbindung der *N*-Cyansäure zustande kommt:



⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1806 [1929].

Beschreibung der Versuche¹⁰⁾.*N*-Quecksilbercyanat.

15 g Silbercyanat wurden mit 11 g Quecksilberchlorid in gesättigter methylalkohol. Lösung durch Verreiben in 15 Min. umgesetzt. Vom Silberchlorid wurde abfiltriert, mit Methylalkohol gewaschen, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ausbeute (bezogen auf HgCl_2) 11.2 g = 96% d. Th. [14, 19, 22, 32, 34, 35, 49, 50, 60, 64]. Das in glänzenden Nadeln erhaltene Quecksilbercyanat ist in Chloroform und Äther wenig löslich, durch feuchte Luft unter NH_3 -Entwicklung zersetzlich, dann nur mehr teilweise in Methylalkohol löslich. Am Licht wird es grau, wahrscheinlich durch Hg-Abscheidung, Lösungen davon in verd. Säuren riechen nach Blausäure.

0.5990, 0.4922 g Sbst.: 0.4893, 0.4026 g HgS. — 3.484 mg Sbst.: 0.315 ccm N (23°, 751 mm).

$\text{Hg}(\text{NCO})_2$. Ber. Hg 70.48, N 9.84.
Gef. „ 70.39, 70.51, „ 10.25.

N-Quecksilber-Kaliumcyanat-Kaliumacetat.

Eine aus 30 g Silbercyanat und 22 g Quecksilberchlorid bereitete methylalkohol. Quecksilbercyanat-Lösung wurde mit einer gesättigten, äthylalkohol. Kaliumacetat-Lösung versetzt. Das farblose Tripelsalz fiel in dichten Nadeln aus. Ausbeute 92.3% d. Th. unter Zugrundelegung der Gleichung: $3 \text{Hg}(\text{NCO})_2 + 3 \text{KOOC}.\text{CH}_3 = [2 \text{Hg}(\text{NCO})_2]_2, \text{KOCN}, \text{KOOC}.\text{CH}_3 + \text{KOCN} + \text{Hg}(\text{OOC}.\text{CH}_3)_2$. Das Tripelsalz ist merklich in Methyl-, weniger in Äthylalkohol, kaum in Äther löslich. [15.]

0.6025 g Sbst.: 0.3739 g HgS, 0.1389 g K_2SO_4 . — 0.3932 g Sbst.: 15.24 ccm $n_{D,10}^{20}$ (NH_4)CNS-Lösung. — 2.971 mg Sbst.: 0.237 ccm N (24°, 760 mm). — 4.888 mg Sbst.: 2.115 mg CO_2 , 0.180 mg H_2O .

$[2\text{Hg}(\text{NCO})_2]_2, \text{KOCN}, \text{KOOC}.\text{CH}_3$.
Ber. Hg 53.60, N 9.35, K 10.44, C 11.22, H 0.41.
Gef. „ 53.47, „ 9.14, „ 10.33, „ 11.79, „ 0.41.

N-Quecksilber-Kaliumcyanat.

I) Beim Versuch, obiges Tripelsalz aus warmem Wasser umzukristallisieren, wurde beim Erkalten der Lösung unter sichtlicher Änderung der Krystallform *N*-Quecksilber-Kaliumcyanat in glänzenden, langen Nadeln erhalten. Aus 13 g Tripelsalz, gelöst in 80 ccm Wasser von 40°, wurden 8 g, nach dem Umkristallisieren in 50 ccm Wasser von 40° 4 g gewonnen; Ausbeute 44% d. Th. Auch hier werden nach: $2 [2 \text{Hg}(\text{NCO})_2]_2, \text{KOCN}, \text{KOOC}.\text{CH}_3 = 3 \text{Hg}(\text{NCO})_2, 2 \text{KOCN} + \text{Hg}(\text{OOC}.\text{CH}_3)_2 + 2 \text{KOCN}$. Quecksilberacetat und Kaliumcyanat in Lösung geschickt. *N*-Quecksilber-Kaliumcyanat ist in warmem Wasser sehr leicht, in kaltem schwerer, kaum in Äthylalkohol und Äther löslich; Löslichkeit in Methylalkohol 2.3 g in 100 ccm (18°). [13, 24, 31.]

II) Erwartungsgemäß konnte das gleiche Doppelsalz direkt aus heißer Quecksilber- und mehr als der ber. Menge kaltgesättigter Kaliumcyanat-Lösung erhalten werden. [37.]

¹⁰⁾ Die den Beschreibungen und Tabellen beigegebenen Zahlen in eckigen Klammern weisen wieder auf die entsprechenden Raman-Analysen hin.

III) In eine Suspension von 23 g Quecksilbernitrat in 200 ccm Wasser wurde eine Lösung von 20 g Kaliumcyanat in 50 ccm Wasser in Anteilen unter Umrühren eingetragen; es fiel rasch ein Niederschlag in großen Mengen aus. Dabei ist eine Nebenreaktion nicht zu vermeiden, die sich durch Aufschäumen und Bildung eines unlöslichen, farblosen Körpers unbekannt gebliebener Zusammensetzung kundtut und die vermutlich durch die saure Reaktion der Quecksilbernitrat-Lösung verursacht wird. Der nach Absaugen und Waschen mit 50-proz. Äthylalkohol isolierte Gesamtückstand betrug 19 g. Durch Behandeln mit 100 ccm Wasser von 50° ging er teilweise in Lösung; aus dem Filtrat konnten nach Abkühlen 9 g des in der Überschrift genannten Doppelsalzes gewonnen werden. [24.]

Bei in solcher Art öfter durchgeführten Umsetzungen konnte nach Umkrystallisieren aus warmem Wasser meist nur *N*-Cyanat gefunden werden. Ausbeute (bezogen auf Kaliumcyanat) 21.5% d. Th. [30, 36, 55.]

I) 0.6309 g Sbst.: 0.4361 g HgS, 0.1063 g K₂SO₄. — 2.823 mg Sbst.: 0.275 ccm N (25°, 750 mm). — II) 0.5858 g Sbst.: 0.4049 g HgS, 0.1010 g K₂SO₄. — 3.264 mg Sbst.: 0.322 ccm N (24°, 751 mm). — III) 1.0793 g Sbst.: 0.7424 g HgS, 0.1825 g K₂SO₄. — 3.175 mg Sbst.: 0.295 ccm N (23°, 751 mm).

3Hg(NCO)₂, 2KOCN. Ber. Hg 59.23, K 7.69, N 11.03.

I. Gef. „ 59.62, „ 7.58, „ 11.02.

II. „ „ 59.58, „ 7.74, „ 11.16.

III. „ „ 59.30, „ 7.59, „ 10.40.

N-Quecksilbercyanat-Kaliumchlorid.

I) In eine methyllalkohol. Quecksilbercyanat-Lösung wurde die durch Lösen der äquival. Menge KCl in wenig Wasser erhaltene Kaliumchlorid-Lösung eingegossen. Es fiel schnell das feinkristalline Doppelsalz aus, das abfiltriert und mit Alkohol-Äther gewaschen wurde. Es ist in Wasser gut, wenig in Alkoholen, kaum in Äther löslich. Ausbeute 80% d. Th. [59.]

II) In eine aus 20 g Kaliumcyanat in 150 ccm Wasser bereitete Lösung, deren Alkalität mit verd. HCl bis zum Methylrot-Umschlag beseitigt wurde, wurden bei 15—20° in Anteilen 28 g gepulvertes Quecksilberchlorid unter Rühren eingetragen. Es fiel sofort das Salz aus, die Lösung erstarrte breiig. Nach dem Absaugen wurde mehreremal mit 50-proz., dann mit reinem Äthylalkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 29 g = 80% d. Th. [23, 58.] Das so gewonnene Doppelsalz ist noch *O*-Quecksilbercyanat-Kaliumchlorid. Zur Überführung in das *N*-Cyanat wurde es in 100 ccm Wasser unter Zugabe von 2 g Quecksilber(II)-chlorid heiß gelöst. Die infolge Hydrolyse ohnehin weißlich-trübe Lösung schied mit zunehmender Erwärmung immer mehr farblose bis gelbliche Zersetzungsprodukte aus; auch die Zugabe einiger Tropfen verd. HCl, die sich zur Umwandlung notwendig erwies, konnte die spätere, unter Aufbrausen erfolgende Ausscheidung nicht verhindern. Nun wurde einige Min. bis etwa 90° erhitzt, dann rasch auf etwa 45° abgekühlt und filtriert. Bei dieser Arbeitsweise blieb das sonst immer rasch trüb werdende Filtrat wenigstens bis zur beginnenden Krystall-Ausscheidung klar. Aus dem gekühlten Filtrat schied sich das Salz nach etwa 1/2 Stde. ab. Ausbeute 10 g = 27% d. Th. [17, 27, 41, 61.]

Wie sich gezeigt hat, gewährleistet diese Arbeitsweise nicht immer die Umwandlung des *O*- in das *N*-Cyanat. Wir nehmen an, daß höhere Temperatur nicht allein zur Umwandlung genügt, daß vielmehr gleichzeitig

die Wasserstoff-Ionen-Konzentration erhöht werden muß; daher die Zugabe von Quecksilberchlorid und HCl. [58.]

I) 1.0695 g Sbst.: 0.7002 g HgS, 0.2567 g K_2SO_4 . — II) 0.6065 g Sbst.: 0.3967 g HgS, 0.1455 g K_2SO_4 . — 0.4909 g Sbst.: 0.2177 g $AgCl^{11)}$.

Hg(NCO)₂, KCl. Ber. Hg 55.85, K 10.89, Cl 9.87.
I. Gef. „ 56.44, „ 10.77, „ —.
II. „ „ 56.37, „ 10.76, „ 10.97.

O-Quecksilbercyanat-Kaliumchlorid.

Aus 20 g Kaliumcyanat in 150 ccm Wasser wurden, wie oben beschrieben, durch Zugabe von 28 g Quecksilberchlorid 29 g *O*-Quecksilbercyanat-Kaliumchlorid gewonnen. Durch Umkrystallisieren aus 100 ccm Wasser von etwa 40° und Filtrieren der wenig trüben Lösung erhielt man 15 g *O*-Doppelsalz = 41.5% d. Th. Es fällt bei durchaus gleichen Löslichkeits-Verhältnissen wie das entsprechende *N*-Doppelsalz farblos, dicht, feinkristallin.

Als Zwischenprodukt konnte ein Cyanat-Chlorid-Doppelsalz, Molverhältnis Hg:K = 2:1, isoliert werden. Beim Abkühlen der Lösung fiel es zunächst in glänzenden Blättchen oder Nadeln an, die sich meist innerhalb 1/2 Stde. unter Verlust ihres charakteristischen Aussehens in die dichte Fällung des Doppelsalzes umwandelten. [18, 23.]

0.5782 g Sbst.: 0.3767 g HgS, 0.1388 g K_2SO_4 . — 0.8943 g Sbst.: 0.3791 g $AgCl^{11)}$. — 3.148 mg Sbst.: 0.198 ccm N (23°, 751 mm).

Hg(OCN)₂, KCl. Ber. Hg 55.85, K 10.89, Cl 9.87, N 7.80.
Gef. „ 56.10, „ 10.77, „ 10.49, „ 7.13.

Der beim Abkühlen der Lösungen zunächst beobachtete Körper hat ziemlich sicher die Zusammensetzung $[2 Hg(OCN)_2]$, KCl, H₂O. Er konnte beim Umkrystallisieren des Hg(NCO)₂, KCl zuweilen ebenfalls beobachtet werden.

0.6230 g Sbst.: 0.4390 g HgS, 0.0845 g K_2SO_4 .
2Hg(OCN)₂, KCl, H₂O. Ber. Hg 60.62, K 5.91.
Gef. „ 60.85, „ 6.09.

O-Quecksilber-Kaliumcyanat-Kaliumacetat.

In eine warme Lösung von 6.4 g Quecksilberacetat in 100 ccm Äthylalkohol, versetzt mit 2 g Kaliumacetat, wurde eine heiße Lösung von 4.2 g Kaliumcyanat in 150 ccm Methylalkohol eingegossen; es fiel alsbald das Tripelsalz als flockige, feinkristalline Masse aus. Die Abscheidung konnte durch 1/2-stdg. Abkühlen vermehrt werden. Ausbeute 3.0 g = 40% d. Th. Die geringe Ausbeute verrät die Löslichkeit des Tripelsalzes in Methylalkohol. Es ist in Analogie zum entsprechenden *N*-Cyanat in Wasser löslich, sehr wenig in Äthylalkohol, kaum in Äther. [39.]

1.2697 g Sbst.: 0.8008 g HgS, 0.3040 g K_2SO_4 .
 $[2Hg(OCN)_2]$, KOCN, KOOC.CH₃. Ber. Hg 53.60, K 10.44.
Gef. „ 54.37, „ 10.74.

O-Quecksilber-Kaliumcyanat.

I) Eine wäßrige Lösung von Quecksilberacetat (32 g:160 ccm) wurde mit einer solchen von Kaliumcyanat (22 g:100 ccm) unter Um-

¹¹⁾ Nach vorherigem Ausfällen des Quecksilbers mit Hydrazin in Ammoniak-Lösung nach O. Hönigschmid, L. Birkenbach u. M. Steinheil, B. 56, 1212 [1923].

rühren versetzt. Vorher wurde die Kaliumcyanat-Lösung mit Essigsäure bis zum Methylrot-Umschlag neutralisiert. Es fiel sofort ein feinkrystallines Salz aus, das abgesaugt und, wie beschrieben, gewaschen wurde. Ausbeute 23 g Rohprodukt = 67.5% d. Th. Dieses wurde in etwa 150 ccm Wasser von 40° gelöst, die Lösung filtriert und unter Licht-Abschluß auf Zimmer-Temperatur abgekühlt. Meist ist eine bei längerem Stehen zunehmende Trübung der Lösung nicht zu vermeiden, eine Erscheinung, die übrigens bei allen hier beschriebenen Cyanaten mit Zeit-Dauer und Temperatur-Erhöhung wahrgenommen wurde. Es dürfte sich dabei um präcipitat-ähnliche Körper handeln, die durch Einwirkung des Hydrolysen-Produktes Ammoniak auf unverändertes Cyanat entstanden. Nach Absaugen und Waschen mit Alkohol, Äther erhielt man 12 g = 35% d. Th., durch nochmaliges Umkrystallisieren aus 75 ccm Wasser etwa 6 g *O*-Quecksilbercyanat-Kaliumcyanat. Es krystallisiert, gleich dem *N*-Cyanat, in glänzenden Nadeln, ist sehr leicht in heißem Wasser löslich, wenig in Methyl-, kaum in Äthylalkohol und Äther. [9, 16.]

II) An Stelle von Quecksilberacetat kann -nitrat verwendet werden; doch läßt sich *O*-Cyanat-Doppelsalz nur aus dem Filtrat der Hauptfällung durch teilweises Einengen ohne Anwendung höherer Temperatur sicher gewinnen, oder durch Umkrystallisieren des Rohproduktes bei gleicher Temperatur. [38, 55.]

I) 1.2024 g Sbst.: 0.8311 g HgS, 0.2015 g K_2SO_4 . — 3.175 mg Sbst.: 0.295 ccm N (23°, 751 mm). — II) 0.3472 g Sbst. (aus Filtrat): 20.46 ccm $n_{10}^{20}-(NH_4)SCN$ -Lösung.

3Hg(OCN)₂, 2KOCN. Ber. Hg 59.30, K 7.69, N 11.03.

I. Gef. „ 59.61, „ 7.52, „ 10.54.

II. „ „ 59.12.

Silbercyanat-Kaliumcyanat.

Beim Eingießen warmer, wäßriger Lösungen von Silbernitrat (7 g: 50 ccm) in solche von Kaliumcyanat (30 g: 100 ccm) fiel Silbercyanat aus, das sich größtenteils beim Erwärmen unter Braunfärbung der Flüssigkeit auflöste; bei erreichter Temperatur von 80° wurde filtriert. Aus dem Filtrat kamen glänzende Krystallschuppen, vervollständigt durch Kühlen, die nach dem Abfiltrieren mit wäßrigem (1:1), dann mit reinem Methylalkohol und Äther gewaschen wurden. Ausbeute 5.5 g = 70% d. Th. Umkrystallisieren ist nur in heißen Kaliumcyanat-Lösungen möglich, da das Doppelsalz in Wasser in seine Komponenten zerfällt. Es ist unlöslich in Alkoholen, Äther, färbt sich im Licht braun bis schwarz, wird an der Luft nicht verändert. [63.]

0.3361 g Sbst.: 0.2506 g AgCl, 0.0785 g K_2SO_4 .

2AgNCO, KOCN. Ber. Ag 56.65, K 10.27.

Gef. „ 56.12, „ 10.48.

O-Tetramethyl-ammoniumcyanat.

I) In Methylalkohol aufgeschlämmtes Silbercyanat (15 g) wurde durch eine methylalkohol. Lösung von Tetramethyl-ammoniumjodid (15 g: 50 ccm) umgesetzt; vom Silberjodid wurde abgesaugt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Ausbeute 8.2 g = 93% d. Th. Zwecks Reinigung wurde das Tetramethyl-ammoniumjodid in absol. Methylalkohol gelöst, die Lösung filtriert und mit Äther ausgefällt. Ausbeute 3.5 g = 40% d. Th.

[67.] — II) Derselbe Stoff entstand durch Neutralisieren einer 10-proz. Tetramethyl-ammoniumhydroxyd-Lösung mit Cyansäure. Ausbeute, nach der Reinigung wie oben, etwa 30% d. Th.

I) 4.897 mg Sbst.: 8.875 mg CO₂, 4.290 mg H₂O. — 2.950 mg Sbst.: 0.602 ccm N (23.5°, 765 mm). — II) 5.210 mg Sbst.: 9.555 mg CO₂, 4.415 mg H₂O. — 4.270 mg Sbst.: 0.9163 ccm N (14°, 697 mm).

C₅H₁₂N₂O. Ber. C 51.67, H 10.41, N 24.13.

I. Gef. „ 49.43, „ 9.80, „ 23.65.

II. „ „ 50.02, „ 9.88, „ 23.21.

Die Jod-Cyclohexen-Methylalkohol-Umsetzungen der Cyanate.

Zu Mischungen von Cyclohexen, Methylalkohol und Cyanat wurde anteilweise die ber. Menge Jod zugefügt. Das Reaktionsprodukt verblieb mindestens 2 Stdn. in der Kälte-Mischung ohne deren Erneuerung; gelegentlich wurde geschüttelt. Alles Jod war dann verbraucht und bei allen Cyanaten des Silbers und Quecksilbers die Umsetzung vollendet. Die Lösungen von Tetramethyl-ammonium- und Kaliumcyanat waren auch dann noch braun.

Die entstandenen Ester wurden an ihren Schmp. erkannt. Die annähernd quantitative Bestimmung gründete sich auf die Tatsache, daß aus dem stark eingeeengten Chloroform-Auszug — der auch den als Nebenprodukt stets anfallenden Methyl ester des 2-Jod-cyclohexanols enthielt — auf Zugabe der 10-fachen Menge Petroläther in kurzer Zeit fast aller Ester II ausgefällt wurde. Ester I blieb in Lösung, falls seine Menge hinter der des Esters II weit zurückblieb, wie es in den meisten Fällen der Fall war. Wurden gleichzeitig größere Mengen Ester I gebildet oder nur dieser, so war seine teilweise Ausscheidung nicht zu verhindern. Zeigte der Schmp. des Rohproduktes ein Gemisch von Ester I und II an, so konnte durch Auflösen desselben in der eben ausreichenden Menge Aceton und Fällen mit der 5-fachen Menge Petroläther das Substanz-Gemisch weitgehend „fraktioniert“ werden.

Nach längerem Stehen war Ester II ausgefallen, Ester I blieb in Lösung. Auf diese Weise konnte aus Gemischen von 2 Tln. Ester I neben 1 Tl. Ester II nach 2-stdg. Stehen eine Ausfällung erzielt werden, die nur etwa 1 Tl. Ester I auf 10 Tle. Ester II enthielt. Der in dem weitgehend gereinigten Ester II verbleibende Anteil Ester I und umgekehrt konnte durch Ermittlung der Schmp.-Depression annähernd bestimmt werden.

Tabelle 1: Misch-Schmp., ermittelt aus bekannten Gemischen analysen-reiner Ester.

Verhältnis Ester II:Ester I	Beginn des Schmelzens	Zersetzung	Ende des Schmelzens
1:10	130	—	134
1:8	125	—	130
1:4	120	—	127
1:2	120	126 schwach	126
1:1	120	133	133
2:1	123	141	145
3:1	128	143	148
4:1	130	147	151
5:1	—	149	—
7:1	—	151	—
10:1	—	153	—
reiner Ester I	136	—	136
„ „ II	160.5	160.5	160.5

Tabelle 2: Beispiele der ausgedehnten Versuchsreihen.

Plattennummer	g angewandtes Cyanat	Bemerkungen	Zusatz von			Ausbeuten in mg		
			Cyclohexen ccm	Methylalkohol ccm	Jod g	% d. äquiv. Menge	Ester I	Ester II = % Ausbeute
1	5 AgNCO		10	25	7	82	400	—
2	10 AgNCO		10	50	10	60	550	—
[49] 3	2 Hg(NCO) ₂		8	20	3.4	100	150	—
[34] 4	1 Hg(NCO) ₂		3	10	1.7	100	50	—
[66] 5	1 Pb(OCN) ₂		3	10	0.9	51	—	—
6	3 Pb(OCN) ₂		5	10	2.5	48	—	—
7	5 AgNCO	Zusatz 5 g K-Acetat	10	25	7	82	100	—
8	5 AgNCO	Zusatz 2 g K-Acetat	10	25	7	82	100	600 = 13
9	5 AgNCO	Zusatz 1 g K-Acetat	10	25	7	82	100	700 = 15
10	5 AgNCO	Zusatz 0.5 g K-Acetat	10	25	7	82	50	450 = 10
11	5 AgNCO	Zusatz 1 g K-Acetat	10	25	7	82	50	150 = 3
12	1 Hg(NCO) ₂	Zusatz 1 g KCl nach 20 Min.	3	10	1.7	100	50	100 = 8.5
13	2 3Hg(OCN) ₂ , 2KOCN	sofort aufgearbeitet	3	10	3	75	300	—
14	2 3Hg(OCN) ₂ , 2KOCN		3	10	3	75	50	550 = 27
15	2 3Hg(OCN) ₂ , 2KOCN		3	10	4	100	100	350 = 18
16	2 3Hg(OCN) ₂ , 2KOCN	J-Überschuß	5	10	4.6	115	500	—
[27] 17	2 3Hg(NCO) ₂ , 2KOCN		3	15	3	75	50	550 = 27
18	2 3Hg(NCO) ₂ , 2KOCN		3	15	4	100	300	250 = 12.5
19	2 3Hg(NCO) ₂ , 2KOCN	J-Überschuß	3	10	4.6	115	500	—
[39] 20	2 2Hg(OCN) ₂ , 1KOCN, KOOC.CH ₃		3	10	3.4	100	50	850 = 40
21	1 2Hg(NCO) ₂ , KOCN, KOOC.CH ₃		2	5	1.7	100	50	400 = 37
[23] 22	2 Hg(OCN) ₂ , KCl		3	10	2.8	100	50	350 = 20
[27] 23	2 Hg(NCO) ₂ , KCl		3	10	3.4	120	50	200 = 12
[63] 24	1 KOCN, 2AgNCO		3	10	1.2	60	50	150 = 12
[67] 25	1 (CH ₃) ₄ N.OCN		3	10	2.2	100	—	300 = 22
[67] 26	0.8 (CH ₃) ₄ N.OCN		3	10	1.8	100	—	250 = 22
27	5 KOCN	7 Stdn. geschüttelt	5	100	10	65	—	150 = 1

Von den in Tabelle 2 aufgeführten Versuchen verdienen 7, 12, 15, 18 besondere Beachtung. Vers. 7: Die bei Zusatz von Kaliumacetat zum Silbercyanat beobachtete, kräftige Ester-II-Reaktion hört gänzlich auf, wenn der Kaliumacetat-Zusatz die dem Silbercyanat äquiv. Menge übersteigt. Das Reaktions-Gemisch enthält dann an Stelle der notwendigen Cyansäure nur freie Essigsäure. — Vers. 12: Bei sofortiger Unterbrechung der Umsetzung nach stattgehabter Jod-Zugabe ist noch kein Ester II entstanden, das Reaktions-Gemisch enthält jedoch [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanat, das, mit Chloroform ausgeschüttelt, durch Zugabe von Methylalkohol Ester I bildet. — Vers. 15 u. 18: Ein Jod-Überschuß von 15% verhindert beim Doppelcyanat die Bildung von Ester II.

Die Reaktion [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanat-Cyansäure-Methylalkohol.

1) Mit vorher isolierter Cyansäure: Gemische bekannter Mengen [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanat und Cyansäure (beide mit Äther verdünnt oder rein) wurden mit Methylalkohol unter Eis-Kochsalz-Kühlung zur Reaktion gebracht; die Kälte-Mischung wurde nach Erschöpfung nicht erneuert. Meist zeigten die Reaktions-Gemische beim Aufarbeiten noch Cyansäure-, zuweilen auch Isocyanat-Geruch. Zur angenäherten quantitativen Bestimmung von Ester I und II wurde wie früher verfahren.

Tabelle 3: Beispiele aus den Versuchs-Reihen.

g [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanat in cem Äther	Cyansäure			Methylalkohol cem	Vers.-Dauer Stdn.	Ausbeuten mg		Temp. °
	g in cem Äther	gewonnen aus	Überschuß über Isocyanat			Ester I	Ester II	
0.5/14	1.02/60	AgNCO frisch	12-fach	12	60	450	Spuren	—15— +15
0.5/14	1.02/60	Cyanursäure ¹²⁾ frisch	12-fach	12	48	150	250	—15— +15
[72] 1.2/20	3.5/10	Cyanursäure 2-mal dest.	17-fach	20	24	1100	300	—15— +15
[73] 0.3/5	3.5/10	AgNCO dest.	67-fach	10	36	250	100	—15— +15
[77] 1.2/ohne	2.0/ohne	Cyanursäure 1-mal dest.	10-fach	10	24	850	250	—60— +15
[77] 1.2/ohne	2.0/10	Cyanursäure 1-mal dest.	10-fach	10	24	500	600	—60— +15
[78] 1.6/10	2.1/20	3Hg(OCN) ₂ , 2KOCN 1-mal dest.	7.7-fach	10	36	550	400	—15— +15
[78] 1.6/10	0.7/5	3Hg(OCN) ₂ , 2KOCN 1-mal dest.	2.5-fach	10	36	750	150	—15— +15

Die Darstellung der Cyansäure geschah: I) Aus Cyanursäure durch therm. Zers. im N₂-Strom; das Kondensat wurde über Silbercyanat bei etwa —30°, 1 mm Hg.

¹²⁾ 4.521 mg Sbst.: 5.515 mg CO₂, 1.980 mg H₂O. — 3.228 mg Sbst.: 0.230 cem N (23°, 751 mm).

C₉H₁₅O₃N₂]. Ber. C 33.12, H 4.64, N 8.59.
Gef. „ 33.27, „ 4.90, „ 8.08.

destilliert. — II) Aus Silbercyanat (100 g) durch Zers. mit gasförmigem H_2S (8.5 g) im Unterschluß bei tiefer Temp. und Abdestillieren der Cyansäure aus dem Reaktionsgemisch, wenn H_2S verbraucht war (Geruch!). Ausbeute 12 ccm = 42% d. Th. — III) Aus Kalium-Quecksilbercyanat, $3Hg(OCN)_2, 2KOCN$, läßt sich mit H_2S konz. Cyansäure nicht gewinnen; wohl aber sind durch Zers. äther. Suspensionen (50 ccm Äther) des genannten Cyanats (60 g) mit H_2S (4 g) leicht äther. Lösungen von Cyansäure erhältlich. Ausbeute 5.5 g Cyansäure = 50% d. Th. als 10.5- bzw. 14-proz. Destillat.

II) Mit im Reaktions-Gemisch erzeugter Cyansäure: Die in Tabelle 4 aufgeführten quantitativen Umsetzungen mit *N*- und *O*-Cyanaten wurden jeweils so durchgeführt, daß die dem [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanat äquiv. Menge Cyansäure aus dem entsprechenden Cyanat (meist in geringem Überschuß) durch die ber. Menge methylalkohol. HCl in Freiheit gesetzt wurde. Methylalkohol war im Überschuß. Es wurde gekühlt mit Eis-Kochsalz ohne Erneuerung der Kälte-Mischung.

Tabelle 4: Beispiele aus den Versuchs-Reihen.

Nr.	mg	angew. Cyanat	= % bez. auf $C_6H_{10}JNCO$	$C_6H_{10}JNCO$ g in Äther	Methyl- alko- hol ccm	Vers.- Dauer Std.	Ausbeuten mg	
							Ester I	Ester II = %
1	750	AgNCO	125	1.0	20	5	800	—
2	2250	AgNCO	375	1.0	20	6	500	—
3	720	$Hg(NCO)_2$	125	1.0	20	18	800	—
4	1000	$Hg(NCO)_2$	340	0.5	15	17	350	—
5	720	$Pb(OCN)_2$	120	1.0	20	5	800	—
6	2200	$Pb(OCN)_2$	400	1.0	20	6½	500	—
7	400	KOCN	120	1.0	20	5	300	400 = 30
8	800	KOCN	240	1.0	20	17	400	450 = 35
9	300	$(CH_3)_4N.OCN$ [67]	130	0.5	15	17	250	100 = 15
10	680	3 $Hg(OCN)_2, 2 KOCN$ [55]	120	1.0	20	18	?	650 = 50
11	680	3 $Hg(OCN)_2, 2 KOCN$	120	1.0	20	6½	250	700 = 54
12	680	3 $Hg(NCO)_2, 2 KOCN$	120	1.0	20	17	300	650 = 50
13	680	3 $Hg(NCO)_2, 2 KOCN$	120	1.0	20	17	250	650 = 50
14	1200	$Hg(OCN)_2, KCl$ [58]	165	1.0	20	17	250	650 = 50
15	800	$Hg(NCO)_2, KCl$ [59]	110	1.0	20	36	250	450 = 35

Ein Überschuß an HCl verhindert die Bildung des Esters II. Dem entsprach das Ausbleiben des Esters II bei den Vers. 5 u. 6 mit Bleicyanat, da es hier mit methylalkohol. HCl nicht gelingt, vollkommene Umsetzung herbeizuführen.

Wird jedoch mit H_2S aus Bleicyanat Cyansäure in Freiheit gesetzt, so entsteht nach obiger Reaktion in guter Ausbeute Ester II; ebenso reagiert das *O*-Cyanat des Bariums auf Zusatz von konz. Essigsäure. Da im übrigen die Zersetzung der Schwermetallcyanate durch H_2S (im Unterschluß) zu Ergebnissen führte, die den in Tabelle 4 aufgeführten Versuchen vollauf entsprachen, konnte auf quantitative Auswertung in Tabelle 5 verzichtet werden.

Tabelle 5: Beispiele aus den Versuchs-Reihen. Temp.: von -15° bis $+15^{\circ}$. Es bedeutet: + gefunden, — abwesend.

Nr.	angew. Cyanat	angew. Säure rein oder methylalkohol. Lsg.	Versuchs- Dauer Stdn.	Ester I	Ester II
1	AgNCO	H ₂ S	8	+	—
2	AgNCO	HCl, Methylalkohol	5	+	—
3	Hg(NCO) ₂	Essigsäure	4	+	—
4	Hg(NCO) ₂	H ₂ S	6	+	—
5	AgNCO + K-Acetat	HCl, Methylalkohol	5	+	+
6	Pb(OCN) ₂	H ₂ S	45	+	+
7	Pb(OCN) ₂	H ₂ S	24	+	+
8	KOCN	Essigsäure	4	+	+
9	KOCN	HCl Gas	2	+	+
10	KOCN	—	18	+	—
11	Ba(OCN) ₂	Essigsäure	5	+	+
12	3Hg(NCO) ₂ , 2KOCN [38]	H ₂ S	45	+	+
13	3Hg(OCN) ₂ , 2KOCN	—	45	+	—

Vers. 10 u. 13: Es wurde kein Ester II gebildet, da aus Mangel an Säure Cyansäure nicht in Freiheit gesetzt wurde.

Die Reaktion Cyansäure-Methylalkohol.

I) Die aus Cyansäure oder Schwermetallcyanaten erhaltene und isolierte Cyansäure ergibt, mit Methylalkohol unter Eis-Kochsalz-Kühlung zur Reaktion gebracht (Versuchsdauer mindestens 24 Stdn.), in allen Fällen Urethylan und Allophansäure-methylester. Meist war Allophansäure-methylester das bevorzugte Reaktionsprodukt, was besonders für die mit Äther verd. Reaktionsgemische gilt. — II) Die Cyanate wurden im methylalkohol. Medium

Tabelle 6: Beispiele aus den Versuchs-Reihen. Temp.: von -15° bis $+15^{\circ}$. Es bedeutet: + gefunden, — abwesend.

Nr.	angew. Cyanat	angew. Säure rein oder methylalkohol. Lsg.	Versuchs- Dauer Stdn.	Urethylan	Allophan- säure-Me- thylester (A-e.)
1	AgNCO [10]	HCl (alkohol.)	20	+	—
2	AgNCO	HCl (Gas)	10	+	—
3	AgNCO	H ₂ S	20	+	—
4	Hg(NCO) ₂	HCl (alkohol.)	20	+	—
5	Hg(NCO) ₂	H ₂ S	20	+	—
6	AgNCO + K-Acetat	H ₂ S	24	(+)	+
7	Hg(OCN) ₂ , KCl	HCl (alkohol.)	8	+	+
8	Hg(NCO) ₂ , KCl [17]	HCl (alkohol.)	5	(+)	+
9	Hg(NCO) ₂ , KCl [61]	H ₂ S	4	(+)	+
10	3Hg(OCN) ₂ , 2KOCN [16]	HCl (alkohol.)	5	—	+
11	3Hg(NCO) ₂ , 2KOCN [13]	HCl (alkohol.)	5	—	+
12	2Hg(NCO) ₂ , KOCN, KOOC.CH ₃ [15]	HCl (alkohol.)	20	?	+
13	KOCN	HCl (alkohol.)	4	—	+
14	NaOCN	HCl (alkohol.)	36	—	+
15	(CH ₃) ₄ N.OCN [67]	HCl (alkohol.)	5	—	+
16	Pb(OCN) ₂ [66]	H ₂ S	8	—	+

mit methylalkohol. HCl, gasförmiger HCl oder H₂S im Unterschuß zersetzt unter Eis-Kochsalz-Kühlung. Dem bei Raum-Temperatur eingedampften Reaktionsgemisch wurde durch Chloroform das gebildete Urethylan entzogen; es wurde nach Verdampfen des Lösungsmittels durch Eigenschaften und Schmp. erkannt. Aus dem Rückstand wurde der Allophansäure-methylester durch heißen verd. Alkohol herausgelöst. Er fiel beim Erkalten des Filtrates meist mit genügender Reinheit aus, um nach Eigenschaften und Schmp. als solcher erkannt zu werden.

Tabelle 7. Raman-Befunde.

Plattennummer	angew. Cyanat	Raman-Linien (cm ⁻¹)				
[6]	KOCN					2218
[8]	"					2204
[11]	"		857			2187
[12]	"					2189
[25]	"					2190
[26]	"					2176
[8]	AgNCO	286		1218	1300	2206
[10]	"			1247	1293	
[63]	2AgNCO, KOCN		826		1304	2194
[63]	"	306	859	1057	1267	2184
[63]	"	290		1224	1305	2189
[14]	Hg(NCO) ₂	232	288	1227	1306	
[19]	"				1287	2193
[22]	"	238		1242	1315	
[22]	"			1233	1301	2214
[32]	"	225	295	1223	1299	2231
[32]	"	233	295	1212	1294	2199
[32]	"	236	284	1260	1298	2201
[32]	"	241	294	1239	1302	2206
[34]	"	225	290	1225	1293	2216
[35]	"		290	1242	1293	2213
[35]	"			1243	1293	2208
[49]	"		1193	1240	1317	
[50]	"	288	324	1208	1266	2199
[60]	"			1238	1309	
[64]	"			1208	1315	
[64]	"	315		1223	1310	2222
[15]	2Hg(NCO) ₂ , KOCN, KOOC .CH ₃				1259	
[15]	"			1212	1259	2928
[15]	"				1247	2231
[33]	2Hg(OCN) ₂ , KOCN, KOOC .CH ₃	292	868	1238	1284	2229
[13]	3Hg(NCO) ₂ , 2KOCN			1238	1317	2214
[24]	"			1219	1290	2208
[24]	"	193		1222	1287	2202
[30]	"			1228	1281	2182 2214
[31]	"	222	287	1224	1289	2215
[36]	"			1242	1314	2213
[37]	"			1218	1293	

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Plattennummer	angew. Cyanat	Raman-Linien (cm ⁻¹)			
[9]	3Hg(OCN) ₂ , 2KOCN	1210		2223	
[16]'	"	1221		2225	
[16]''	"	1219		2219	
[38]	O- u. N-Cyanat-Gemisch?	294	854	1285	2219
[55]	"	331	823	1266	2236
[17]'	Hg(NCO) ₂ , KCl	1243	1287		
[17]''	"	1249	1311	2189	
[27]	Hg(NCO) ₂ , KCl	290	1237	1286	2182
[41]	"	299	1252	1332	2218
[59]	"	308	1228	1296	
[61]	"		1226	1286	
[18]	Hg(OCN) ₂ , KCl				2212
[23]	"				2195
[58]	"	299			2244
[52]	Pb(OCN) ₂	233	889		2193
[66]	"		867		2179
[67]	(CH ₃) ₄ N.OCN		844		2203
[72]	Cyansäure			1297	
[73]	"			1314	3304
[77]	"		1223	1311	3313
[78]	"			1318	3307

Die Punkte an den eingeklammerten Zahlen bedeuten die Anzahl der mit einer Probe ausgeführten Aufnahmen.

178. Josef Goubeau: Raman-Effekt und das Konstitutions-Problem des Cyanat-Restes (XXX. Mittel.¹⁾ zur Kenntnis der Pseudohalogene).

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

(Eingegangen am 11. April 1935.)

Bei 3-atomigen Molekülen sind im Kernschwingungs-Spektrum 3 Frequenzen zu erwarten, ω_1 , ω_2 und ω_3 (Fig. 1), die je nach den Symmetrieverhältnissen im Molekül — entsprechend den Auswahl-Regeln für den

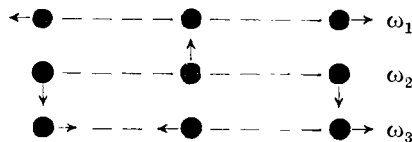


Fig. 1. Atom-Schwingungen eines 3-atomigen, gestreckten Moleküls.

¹⁾ XXIX. Mittel.: B. 68, 895 [1935].