

Methanol aufgenommen und mit 3 ccm konz. Natronlauge versetzt. Nach 24stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur zieht man das Methanol i. Vak. ab und setzt etwa 30 ccm Wasser zu. Das mit überdestillierte Triphenylphosphinoxid scheidet sich hierbei zunächst ölig ab, erstarrt in der Kälte aber sehr schnell kristallin. Man filtriert es ab und säuert das klare Filtrat mit wenig konz. Salzsäure an. Die ausfallende Säure wird, den Angaben in Tab. 4 entsprechend, umkristallisiert.

MANFRED KUHNS und REINHARD MECKE

IR-Spektroskopische Untersuchungen am Dicyan-amid-Anion, $[N(C\equiv N)_2]^\ominus$

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 5. Mai 1961)

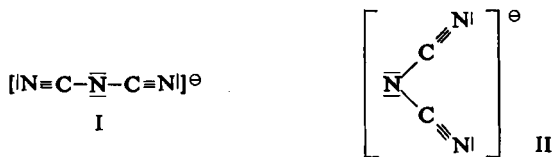
Das IR-Spektrum des Dicyan-amid-Anions, $[N(C\equiv N)_2]^\ominus$, kann unter der Annahme einer gewinkelten Struktur mit C_{2v} -Symmetrie gedeutet werden. Infolge des ebenen Baus des Anions hat man mit dem Einfluß mesomerer Grenzstrukturen zu rechnen. Dies äußert sich spektroskopisch in der hohen Frequenz der antisymmetrischen N—C-Valenzschwingung (ca. 1400 cm^{-1}), die auf einen Bindungsausgleich zwischen N—C- und $C\equiv N$ -Bindungen hinweist, wobei die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome an der Mesomerie beteiligt sein dürften. Die auffallende chemische Beständigkeit der Salze des Dicyan-amids spricht gleichfalls für eine Mesomerie im Anion. Demgegenüber ist das freie Dicyan-amid lediglich in wäßriger Lösung beständig, was durch den pyramidalen Bau und die dadurch erschwerten Mesomeriemöglichkeiten erklärt werden kann. — Die Eigenfrequenzen des Dicyan-amid-Anions werden merklich von der Elektronenkonfiguration des jeweiligen Kations beeinflusst.

Da das Dicyan-amid-Anion aus nur fünf Atomen aufgebaut ist, schien uns die Möglichkeit einer völligen Deutung seines IR-Spektrums besonders günstig. Es kam ferner hinzu, daß die Zuordnung der N—C-Frequenzen (ω_s N—C und ω_a N—C) dadurch erleichtert wurde, daß in ihrem Erwartungsbereich keine zusätzlichen Absorptionsbanden anderer Grundschrwingungen auftreten. Da außerdem beim Dicyan-amid-Anion infolge des ebenen Baus mit dem Einfluß mesomerer Grenzstrukturen gerechnet werden mußte, bestand die Möglichkeit, in einfacher Weise den Einfluß eines Bindungsausgleichs auf die Frequenz der N—C- und $C\equiv N$ -Schwingungen festzustellen.

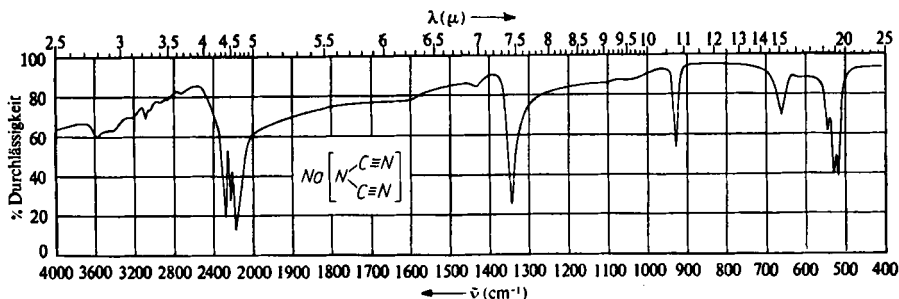
Zum Vergleich standen die Spektren der beiden isoelektronischen Verbindungen (je 34 Elektronen) des sog. Kohlenstoffsuboxyds $[C(CO)_2]$ und des Malodinitrils $[H_2C(CN)_2]$ zur Verfügung. Erstere ist linear mit weitgehendem Bindungsausgleich durch Mesomerie, letztere ist gewinkelt mit isolierten Bindungen der üblichen Methylenderivate. Außerdem untersuchten wir das Schwefeldicyanid $[S(CN)_2]$ ¹⁾. Die Frage, ob im Anion des Dicyan-amids eine lineare (I) oder gewinkelte Struktur (II) vorliegt, ließ sich daher leicht durch Symmetriebetrachtungen und Spektrenvergleich

¹⁾ M. KUHN und R. MECKE, Chem. Ber. 93, 618 [1960].

zugunsten der Struktur II entscheiden; das Dicyan-amid nimmt also eine Mittelstellung im Bindungsausgleich zwischen Kohlenstoffsuboxyd und Malodinitril ein.



Würde die lineare Struktur (I) mit Symmetriezentrum (Symmetrie $D_{\infty h}$) vorliegen, so müßten infolge Gültigkeit des Alternativverbots zwei Valenzschwingungen der Klasse A_g und eine Deformationsschwingung der Klasse E_g IR-inaktiv sein. Somit



Abbild. 1. IR-Spektrum des Natrium-dicyan-amids, $\text{Na}^{\oplus} [\text{N}(\text{CN})_2]^{-}$
(Aufnahmetechnik: fest in KBr, 1–25 μ)

wären im IR-Spektrum lediglich vier Eigenfrequenzen beobachtbar, deren Eigenschwingungen je zur Hälfte auf die Klasse A_u bzw. E_u entfallen würden (s. Tab. 1).

Tab. 1. Eigenschwingungen eines fünfatomigen Kettenmoleküls

Typ	Schwingungsklasse	
	linear ($D_{\infty h}$)	gewinkelt (C_{2v})
2 Valenzschw. $\omega_s(\text{N}-\text{C})$ $\omega_s(\text{N}\equiv\text{C})$	2 A_g (Ra)	2 A_1 (IR, Ra)
2 Valenzschw. $\omega_a(\text{N}-\text{C})$ $\omega_a(\text{N}\equiv\text{C})$	2 A_u (IR)	2 B_1 (IR, Ra)
1 Deformationsschw. $\Delta(\text{CNC})$	E_u (IR)	$\begin{cases} A_1 \text{ (IR, Ra)} \\ \text{Rotation} \end{cases}$
2 Deformationsschw. $\Delta(\text{NC}\equiv\text{N})$	E_g (Ra)	$\begin{cases} B_1 \text{ (IR, Ra)} \\ A_2 \text{ (ja, Ra)} \end{cases}$
2 Deformationsschw. $\Delta(\text{NC}\equiv\text{N})$	E_u (IR)	$\begin{cases} A_1 \text{ (IR, Ra)} \\ B_2 \text{ (IR, Ra)} \end{cases}$
	4 (IR) 3 (Ra)	8 (IR) 9 (Ra)

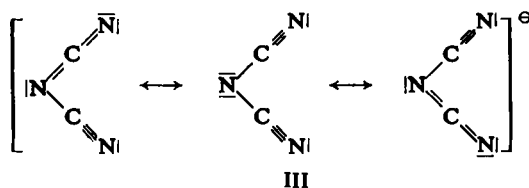
Wir beobachteten jedoch zwischen 1 und 25 μ insgesamt acht Absorptionsbanden, die entsprechenden Eigenschwingungen zugeordnet werden können, wodurch die lineare Struktur (I) mit Sicherheit auszuschließen ist und die für die gewinkelte Struktur zulässigen acht IR-aktiven Schwingungen tatsächlich einwandfrei zuzuordnen sind. Die neunte, IR-inaktive Schwingung (A_2) dürfte bei ca. 200 cm^{-1} zu erwarten sein. Raman-Messungen würden diesen Befund erhärten.

DISKUSSION DER ZUORDNUNG

Die in Tab. 2 aufgeführten Salze des Dicyan-amids sind durchweg aus Ionen aufgebaut, da in den IR-Spektren auch bei den Schwermetallsalzen keine Anhaltspunkte für Metall–Stickstoff-Bindungen vorhanden sind. Diese Salze des Dicyan-amids stehen somit im Gegensatz zu denjenigen des Cyan-amids; dessen Kupfer(II)-, Silber- und Quecksilbersalz enthalten entsprechende Metall–Stickstoff-Bindungen^{*)} vorwiegend covalenten Charakters²⁾.

Durch Vergleich mit den bekannten Spektren der beiden anderen isoelektronischen Verbindungen macht die Zuordnung der Banden keine wesentlichen Schwierigkeiten. Von den beiden N–C-Eigenschwingungen (ω_a und ω_s) liegt die symmetrische A_1 -Schwingung zwischen 915 und 965, also etwas höher als beim Kohlenstoffsuboxyd (843) und beim Malodinitril (891). Die intensivere antisymmetrische B_1 -Schwingung liegt im Intervall 1325–1410 wesentlich höher als die entsprechende des Malodinitrils (990), erreicht aber nicht ganz den Frequenzwert des Kohlenstoffsuboxyds (1570). Es tritt aber genau wie beim $C(CO)_2$ die Kombinationsschwingung $\omega_a + \omega_s$ beider Eigenfrequenzen im Bereich 2300 besonders intensiv auf. Die beiden Eigenfrequenzen der $C\equiv N$ -Bindung werden erwartungsgemäß im Bereich 2100–2400 beobachtet. Ebenso treten – wenn auch sehr schwach – die Kombinationsbanden der $[\omega_{CN} + \omega_{C\equiv N}]$ -Frequenzen bei 3500–3600 auf.

Aufgrund dieser Beobachtungen darf angenommen werden, daß im Dicyan-amid-Anion die mesomeren Grenzstrukturen III am Grundzustand beteiligt sind, so daß infolgedessen die N–C-Bindungen einen partiellen Doppelbindungscharakter besitzen.



Hinzu kommt, daß die Mesomerie im Dicyan-amid-Anion infolge des ebenen Baus dieses Moleküls begünstigt ist, während diese Voraussetzung bei Cyanamid, Methyl- und Dimethylcyanamid nicht gegeben ist^{2,3)}.

Tab. 2 zeigt ferner, daß die Frequenz der verschiedenen Eigenschwingungen des Dicyan-amid-Anions von der Natur des jeweiligen Kations abhängt (Abb. 2). Selbst chemisch so ähnliche Kationen wie Cu^{\oplus} und Ag^{\oplus} , deren Elektronenkonfiguration bis einschließlich des 3d-Niveaus gleich ist, unterscheiden sich schon allein durch das Hinzukommen der $4s^2p^6d^{10}$ -Elektronen bei Ag^{\oplus} hinsichtlich der Lage

^{*)} Lediglich beim $Ca^{2\oplus}(N=C=N)^{2\ominus}$ beobachteten wir nur die beiden IR-aktiven Frequenzen 2032 (A_u) und 671 (E_u), die Ra-aktive A_g -Frequenz dürfte in Analogie zum Azidion ($N=N=N^{\ominus}$) (2070, 1355, 636) bei 1400 cm^{-1} zu erwarten sein.

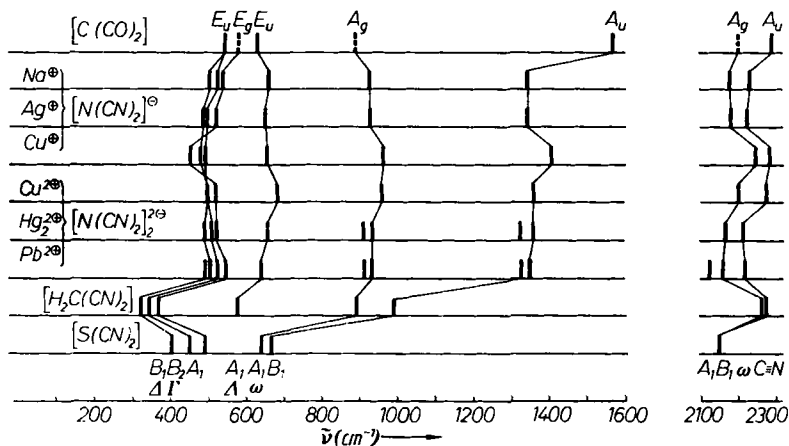
²⁾ M. KUHN, Dissertat. Univ. Freiburg i. Br. 1960.

³⁾ M. DAVIES und W. J. JONES, Trans. Faraday Soc. 54, 1454 [1958].

Tab. 2. Eigenfrequenzen des Dicyan-amid-Anions, $[\text{N}(\text{C}\equiv\text{N})_2]^\ominus$ in verschiedenen Salzen, des Schwefeldicyanids und Malodinitrils ($\text{C}(\text{CO})_2$, s. G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra, New York 1947, S. 305)

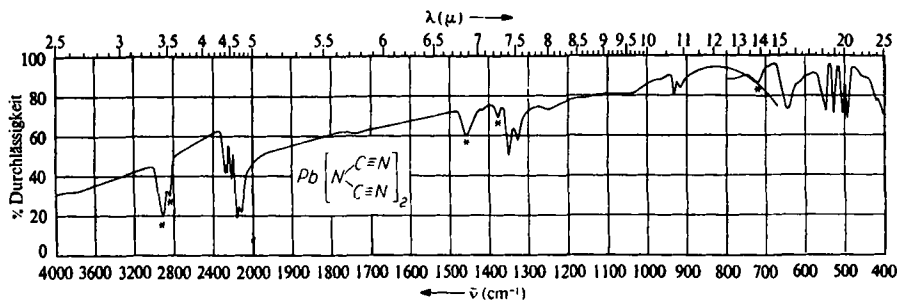
Symm. Klasse	$\text{C}(\text{CO})_2$	$[\text{N}(\text{C}\equiv\text{N})_2]^\ominus$										Zuordnung
		Na^\oplus	Ag^\oplus	Cu^\oplus	$\text{Cu}^{2\oplus}$	$\text{Hg}_2^{2\oplus}$	$\text{Pb}^{2\oplus}$	$\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$	$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CN}$	$\text{S}(\text{CN})_2$		
E_u	557 (IR)	{ 518 (6) 529 (6)	493 (4)	489 (4)	503 (4)	494 (5)	{ 496 (2) 507 (2)	325	{ 402 (5) 454 (3)	$\text{B}_2 \Gamma$	N—CN	
E_g	586 (Ra)	543 (2)	527 (1)	495 (sh)	522 (4)	516 (6)	{ 528 (2) 548 (2)	355	490 (3)	$\text{A}_1 \Delta$		
E_u	637 (IR)	664 (3)	654 (2)	658 (3)	684 (2)	661 (3)	645 (2)	580	?	$\text{B}_1 \Delta$	N—CN	
A_g	843 (Ra)	930 (5)	930 (3)	965 (3)	962 (2)	{ 917 (3) 932 (2)	{ 914 (1) 933 (2)	891	640 (1)	$\text{A}_1 \omega_s$	C—N	
A_u	1570 (IR)	1344 (8)	1346 (6)	1412 (5)	1357 (6)	{ 1326 (7) 1359 (7)	{ 1327 (3) 1351 (5)	990	668 (5)	$\text{B}_1 \omega_a$		
A_g	2200 (Ra)	2179 (9)	2183 (9)	2247 (7)	2203 (8)	2165 (10)	{ 2125 (8) 2160 (6)	2268	?	$\text{A}_1 \omega_s$	C≡N	
A_u	2290 (IR)	2232 (6)	2227 (6)	2283 (6)	2273 (6)	2251 (6)	{ 2217 (6) 2275	2245	2151 (7)	$\text{B}_1 \omega_a$		
A_u	2410 (IR)	2286 (8)	2283 (8)	2370 (3)	2320 (4)	{ 2247 (7) 2299 (6)	{ 2254 (6) 2278 (6)	1890	1828	$\omega_s + \omega_a$	C—N	
A_u	3790 (IR)	3571 (1)	3534 (1)	3650 (1)	3571 (1)	{ 3534 (1) 3584 (1)	3521 (0)	{ 3165 3252	3165	$\omega(\text{CN}) + \omega(\text{C}\equiv\text{N})$		

der Eigenfrequenzen im Anion beträchtlich. Nicht gedeutet werden die bei den Verbindungen des Quecksilbers und Bleis beobachteten Bandenaufspaltungen. Vermut-



Abbild. 2. Eigenfrequenzen des Dicyan-amid-Anions, verglichen mit Kohlenstoffsuboxyd, Malodinitril und Schwefeldicyanid

lich liegt eine stärkere Wechselwirkung der beiden Dicyan-amid-Ionen über das Schwermetall vor (s. Abbild. 3).



Abbild. 3. IR-Spektrum des Blei(II)-dicyan-amids, $\text{Pb}^{2+} [\text{N}(\text{CN})_2]_2^{2\ominus}$ (Aufnahmetechnik: fest in Nujol (*), 1–25 μ)

Das freie Dicyan-amid, $\text{HN}(\text{C}\equiv\text{N})_2$: Nachdem W. MADELUNG und E. KERN⁴⁾ vergeblich versucht hatten, das freie Dicyan-amid in Substanz darzustellen, berichtete wenige Jahre später W. L. BURDICK⁵⁾, daß ihm die Isolierung des Monohydrats gelungen sei. Bei der Nacharbeitung der Burdickschen Versuche konnten wir allerdings das seinerzeitige Ergebnis nicht vollauf bestätigen. Wir isolierten zwar gleichfalls eine kristallisierte Substanz, fanden aber bei der Aufnahme des IR-Spektrums neben Absorptionsbanden, die dem Erwartungsspektrum angehören könnten, weitere Banden, die auf eine Zersetzung oder Weiterreaktion

4) Liebigs Ann. Chem. 427, 1 [1922].

5) J. Amer. chem. Soc. 47, 1485 [1925].

hinweisen. Somit ließen sich lediglich die bereits von MADELUNG und KERN⁴⁾ mitgeteilten Befunde bestätigen, wonach das freie Dicyan-amid nur in wäßriger Lösung beständig ist und sich darin wie eine starke Säure verhält. Das nach BURDICK⁵⁾ isolierte Produkt wurde dagegen alsbald weniger wasserlöslich, und die wäßrige Lösung reagierte im Gegensatz zu der ursprünglichen nur noch schwach sauer.

Dem VERBAND DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit Hilfe der Perkin-Elmer-Prismenspektrographen Modell 21 (NaCl-Prisma) und Modell 137 (KBr-Prisma) aufgenommen.

Natrium-dicyan-amid, $Na[N(CN)_2]$ ⁴⁾: In eine 1*n* Lösung von techn. *Natrium-cyanamid* in Wasser trägt man solange festes *Bromcyan* ein, bis die Lösung nicht mehr alkalisch reagiert. Beim Einengen auf dem Dampfbad scheidet sich zuerst das schwerer lösliche *Natrium-dicyan-amid* ab und erst zum Schluß auch Natriumbromid. Nach zweimaliger fraktionierter Kristallisation ist die Substanz analysenrein.

Die übrigen Salze des Dicyan-amids entstehen als schwerlösliche, feinkristalline Niederschläge beim Versetzen wäßriger Lösungen des Natrium-dicyan-amids mit den jeweiligen Kationen. Mit Ausnahme des blaugrünen Kupfer(II)-dicyan-amids sind alle übrigen Niederschläge farblos.

Das *freie Dicyan-amid* erhält man in wäßriger Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wäßrige Suspension von Silber-dicyan-amid⁵⁾.

Schwefeldicyanid, $[S(CN)_2]$, wird nach einer früheren Vorschrift¹⁾ mit 90-proz. Ausb. in weißen, glänzenden Blättchen erhalten.
