

Eckhard Allenstein und Rainer Fuchs<sup>1)</sup>

## Über 1-Cyanamino-2.2-dicyan-äthylene, *N.N'*-Dicyan-guanidine und den *O*-Äthyl-*N.N'*-dicyan-isoharnstoff

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart  
(Technische Hochschule)

(Eingegangen am 6. November 1967)

Die Natriumsalze des *O*-Äthyl-*N.N'*-dicyan-isoharnstoffs (**2**) und der 1-Cyanamino-1-alkoxy-2.2-dicyan-äthylene **3** und **6** entstehen durch Umsetzung des *N*-Cyanimidokohlensäure-diäthylesters (**1**) und der Dicyanketen-dialkylacetale **4** und **5** mit  $\text{NaNH}-\text{CN}$  bzw.  $\text{NaCH}(\text{CN})_2$ . Reaktion von **2**, **3** und **6** mit Methyl- und Dimethylamin sowie von *O*-Äthyl-*N*-cyan-isoharnstoffen und 1-Amino-1-äthoxy-2.2-dicyan-äthylenen mit  $\text{NaNH}-\text{CN}$  führt zu den Natriumsalzen der *N.N'*-Dicyan-guanidine **7** und **8** sowie der 1-Amino-1-cyanamino-2.2-dicyan-äthylene **9–11**. Bei Umsetzung des *O*-Äthyl-*N.N*-dimethyl-*N'*-cyan-isoharnstoffs (**12**) und des 1-Dimethylamino-1-äthoxy-2.2-dicyan-äthylens (**13**) mit  $\text{NaNH}-\text{CN}$  oder  $\text{NaCH}(\text{CN})_2$  wird die Dimethylamino- und nicht die Äthoxygruppe substituiert. Die  $\text{p}K_s$ -Werte aller den Natriumsalzen zugrunde liegenden Säuren und die Löslichkeitsprodukte der schwerlöslichen Silbersalze werden näherungsweise bestimmt. Die IR-Spektren aller Natriumsalze und der aus **2**, **7** und **8** wasserfrei darstellbaren Säuren werden aufgenommen. Die IR-Spektren des *N.N'*-Dicyan-guanidins und seines volldeutერიerten Derivats ergeben Anhaltspunkte für die Struktur dieser Säure.

Vor kurzem haben wir über die Darstellung des *N*-Cyanimidokohlensäure-diäthylesters (**1**) und über seine Reaktionen mit Ammoniak und einigen aliphatischen Aminen berichtet<sup>2)</sup>. In dieser und vorangegangenen Arbeiten<sup>3,4)</sup> hatten sich Hinweise auf eine weitgehende chemische Analogie zwischen  $\text{N}-\text{CN}$ - und  $\text{C}(\text{CN})_2$ -Gruppen und somit auch zwischen Cyanamid und Malodinitril ergeben, auf die zuerst Birckenbach und Huttner<sup>5)</sup> hingewiesen haben.

Engelhardt et al.<sup>6)</sup> haben durch Umsetzung von Dicyanketen-dialkylacetalen (**4** bzw. **5**)<sup>7)</sup> mit Natriummalodinitril unter schrittweiser Substitution der Alkoxy-

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. R. Fuchs, Univ. Stuttgart 1967.

<sup>2)</sup> E. Allenstein und R. Fuchs, Chem. Ber. **100**, 2604 (1967).

<sup>3)</sup> E. Allenstein, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 265 und 276 (1963).

<sup>4)</sup> E. Allenstein und P. Quis, Chem. Ber. **96**, 2918 (1963); E. Allenstein, ebenda **96**, 3230 (1963).

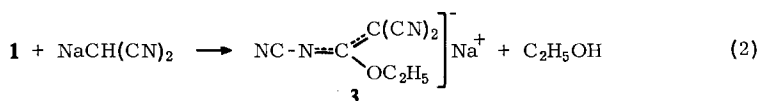
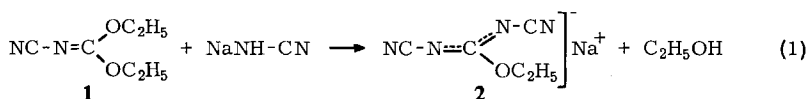
<sup>5)</sup> L. Birckenbach und K. Huttner, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 1 (1930).

<sup>6)</sup> W. J. Middleton, E. L. Little, D. D. Coffman und V. A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2795 (1958).

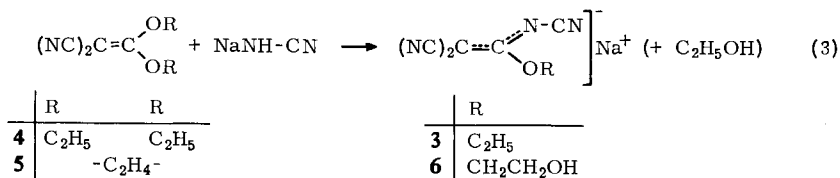
<sup>7)</sup> W. J. Middleton und V. A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2788 (1958).

gruppen Natriumsalze von 2-Alkoxy-1.1.3.3-tetracyan-propenen und das Dinatriumsalz des 2-Dicyanmethylene-1.1.3.3-tetracyan-propans darstellen können. Auf Grund der zuvor erwähnten Analogie lagen Versuche nahe, das Natriummalodinitril bei diesen Umsetzungen durch Natriumhydrogencyanamid zu ersetzen. Aus dem gleichen Grunde schienen Versuche erfolgversprechend, die Äthoxygruppen von **1** durch Umsetzungen mit Malodinitril und Natriumhydrogencyanamid zu substituieren.

**1** reagierte mit  $\text{NaNH}-\text{CN}$  bzw. mit  $\text{NaCH}(\text{CN})_2$  in Äthanol bei Raumtemperatur nach Gl. (1) bzw. (2) quantitativ unter Bildung der Natriumsalze des *O*-Äthyl-*N,N'*-dicyan-isoharnstoffs (**2**) bzw. des 1-Cyanamino-1-äthoxy-2,2-dicyan-äthylens (**3**). Dagegen war es bei Umsetzung von **2** bzw. **3** mit  $\text{NaNH}-\text{CN}$  oder  $\text{NaCH}(\text{CN})_2$  auch bei höheren Temperaturen nicht möglich, unter Substitution der noch vorhandenen Äthoxygruppe zu den Dinatriumsalzen des *N,N,N''*-Tricyan-guanidins, des 1.1-Bis-cyanamino-2,2-dicyan-äthylens oder des 2-Cyanamino-1.1.3.3-tetracyan-propens zu gelangen.

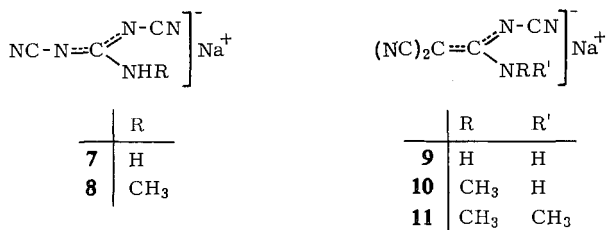


Auch die Reaktion des Dicyanketen-diäthylacetals (**4**)<sup>7)</sup> bzw. des entsprechenden Äthylenacetals **5**<sup>7)</sup> mit  $\text{NaNH}-\text{CN}$  in Äthanol bei Raumtemperatur ergab in fast 100proz. Ausb. **3** bzw. das Natriumsalz des 1-Cyanamino-1-[2-hydroxy-äthoxy]-2,2-dicyan-äthylens (**6**) nach Gl. (3). Bei Umsetzung von **6** mit  $\text{NaNH}-\text{CN}$  oder  $\text{NaCH}(\text{CN})_2$  in siedendem Äthanol fand ebenfalls keine Substitution im erwarteten Sinne statt, sondern es bildete sich **3**, wobei die Salze lediglich als basische Umalkoxylierungskatalysatoren wirkten.



Beim Erhitzen von **2** in absol. äthanol. Methylamin-Lösung auf  $115^\circ$  im Einschlußrohr wurde zu 22% das Natriumsalz des *N*-Methyl-*N',N''*-dicyan-guanidins (**8**) erhalten, während unter gleichen Bedingungen mit Ammoniak und Dimethylamin keine Substitution der Äthoxygruppe zu erreichen war. Zu entsprechenden Ergebnissen führte die Umsetzung von **3** mit Ammoniak, Methyl- und Dimethylamin in Äthanol bei  $120^\circ$ , bei der nur mit Methylamin mit geringer Ausb. das verunreinigte Natriumsalz des 1-Methylamino-1-cyanamino-2,2-dicyan-äthylens (**10**) gebildet wurde.

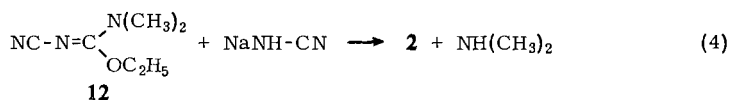
Dagegen führten die Reaktionen des im Vergleich zu **3** reaktionsfähigeren **6** mit Methylamin bei 78° und mit Dimethylamin bei 120° in Äthanol mit Ausbb. von 34–36% zu **10** bzw. zum Natriumsalz des 1-Dimethylamino-1-cyanamino-2,2-dicyan-äthylens (**11**). Zwischen **6** und dem weniger nucleophilen Ammoniak konnte dagegen bei 120° keine Reaktion zu **9** beobachtet werden.



Weitere Möglichkeiten zur Darstellung der Natriumsalze von *N,N'*-Dicyan-guanidinen und 1-Amino-1-cyanamino-2,2-dicyan-äthylenen boten sich in Umsetzungen von *O*-Äthyl-*N*-cyan-isoharnstoffen mit NaNH—CN und NaCH(CN)<sub>2</sub> analog zu Gl. (1) und (2) sowie von 1-Amino-1-alkoxy-2,2-dicyan-äthylenen mit NaNH—CN analog zu Gl. (3) an.

NaNH—CN reagierte mit *O*-Äthyl-*N*-cyan-isoharnstoff<sup>2,3,8)</sup> und *O*-Äthyl-*N*-methyl-*N'*-cyan-isoharnstoff<sup>2)</sup> in siedendem Äthanol erwartungsgemäß unter Substitution der Äthoxygruppe. Als Reaktionsprodukte wurden das Natriumsalz des *N,N'*-Dicyan-guanidins (**7**) zu 72.5% und **8** zu 36% erhalten. **7** ist als einziges der Salze **2**, **3** und **6**—**11** bereits bekannt. Es wurde von *Kaiser* und *Thurston*<sup>9)</sup> durch Umsetzung des Natriumsalzes des Cyanguanidins mit Chlorcyan dargestellt. **9** und **10** konnten dagegen nicht unter gleichen Bedingungen wie **7** und **8** durch Reaktion der beiden *N*-Cyan-isoharnstoff-Derivate mit NaCH(CN)<sub>2</sub> gewonnen werden, da sich das Natriummalodinitril im Gegensatz zum NaNH—CN in siedendem Äthanol rasch zersetzt und unter diesen Bedingungen nur bei schnell unter Bildung eines stabilen Reaktionsprodukts verlaufenden Umsetzungen als Reaktionspartner geeignet ist.

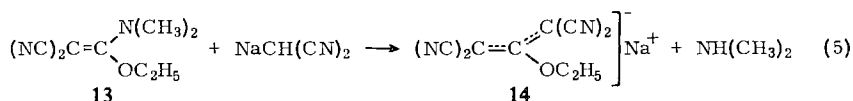
Unter gleichen Bedingungen bildete sich aus dem *O*-Äthyl-*N,N*-dimethyl-*N'*-cyan-isoharnstoff (**12**)<sup>2)</sup> und NaNH—CN unter Substitution der Dimethylaminogruppe nach Gl. (4) quantitativ **2**, und die Umsetzung von **12** mit NaCH(CN)<sub>2</sub> in siedendem Äthanol ergab in Analogie zu Gl. (4) **3** mit einer Ausb. von 65%. Die vor der Äthoxygruppe erfolgende Substitution der Dimethylaminogruppe von **12** durch nucleophile Reaktionspartner haben wir bereits früher bei Umsetzung dieser Verbindung mit Ammoniak und Methylamin beobachtet<sup>2)</sup>.



<sup>8)</sup> *W. Madelung* und *E. Kern*, *Liebigs Ann. Chem.* **427**, 1 (1922).

<sup>9)</sup> *American Cyanamid Co.* (Erf. *D. W. Kaiser* und *J. T. Thurston*), *Amer. Pat.* 2371 100 (1945), *C. A.* **39**, 3553 (1945).

Ebenso wie bei den entsprechenden *O*-Äthyl-*N*-cyan-isoharnstoffen ließen sich auch die Äthoxygruppen des 1-Amino-1-äthoxy-2,2-dicyan-äthylens und des 1-Methylamino-1-äthoxy-2,2-dicyan-äthylens<sup>7)</sup> bei Umsetzung mit  $\text{NaNH}-\text{CN}$  in siedendem Äthanol substituieren, wobei sich in mäßigen Ausbb. von 25–28% das Natriumsalz des 1-Amino-1-cyanamino-2,2-dicyan-äthylens (**9**) bzw. **10** bildete. Das von *Middleton* und *Engelhardt*<sup>7)</sup> nicht beschriebene 1-Dimethylamino-1-äthoxy-2,2-dicyan-äthylene (**13**) wurde durch Umsetzung von **4** mit Dimethylamin dargestellt. Ebenso wie **12** reagierte auch **13** mit  $\text{NaCH}(\text{CN})_2$  und  $\text{NaNH}-\text{CN}$  in Äthanol bei 78° unter Substitution der Dimethylamino- und nicht der Äthoxygruppe. Mit Ausbb. von 73–74,5% bildete sich dabei das Natriumsalz des 2-Äthoxy-1.1.3.3-tetracyan-propens (**14**) nach Gl. (5) bzw. **3** analog zu Gl. (5).



Die Natriumsalze **2**, **3** und **6–11** sind farblos und kristallin. Sie sind in Wasser gut bis mäßig, in Äthanol wenig und in Äther nicht löslich. Ihre wäbr. Lösungen reagieren fast neutral und ergeben mit Silbernitrat farblose Niederschläge der schwerlöslichen Silbersalze.

*Kaiser* und *Thurston*<sup>9)</sup> haben bereits durch Umsetzung einer konz. wäbr. Lösung von **7** mit einer äquivalenten Menge Salzsäure bei 0° *N,N'*-Dicyan-guanidin in kristalliner aber noch wasserhaltiger Form dargestellt, das wir entwässern konnten. Auf gleichem Wege konnten wir außerdem aus **2** bzw. **8** die wasserfreien Säuren *O*-Äthyl-*N,N'*-dicyan-isoharnstoff und *N*-Methyl-*N,N''*-dicyan-guanidin erhalten und durch Umkristallisieren des *N,N'*-Dicyan-guanidins aus schwerem Wasser sein volldeutertes Derivat herstellen. Bei Umsetzung gesätt. wäbr. Lösungen von **3**, **6** und **9–11** mit äquivalenten Mengen Salzsäure bei 0° färbten sich die Lösungen und auch in einigen Fällen zunächst ausgefallene farblose Niederschläge rasch tiefgelb bis violett, was auf eine schnelle Zersetzung der 1-Cyanamino-2,2-dicyan-äthylene auch in konz. Lösung schließen ließ. In durch Ionenaustausch aus den wäbr. Lösungen der Salze dargestellten verd. Lösungen sind diese Säuren bei Raumtemperatur aber durchaus stabil.

Die  $\text{p}K_s$ -Werte der Säuren wurden aus den gemessenen pH-Werten nach Zusatz des genau zur Halbneutralisation notwendigen Volumens 0,1 *n* NaOH bei potentiometrischer Titration 0,01 *n* wäbr. Lösungen näherungsweise ermittelt. In erster Näherung sind in diesem Punkt  $\text{p}K_s$ - und pH-Wert nach Gl. (6) identisch, da bei Vernachlässigung der Eigendissoziation der Säure und von Unterschieden in den Aktivitätskoeffizienten von Säure und Anion  $a_{\text{HB}} = a_{\text{B}^-}$  ist.

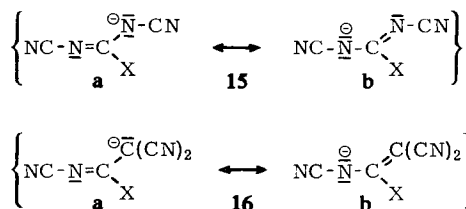
$$\text{p}K_s = \text{pH} + \log \frac{a_{\text{HB}}}{a_{\text{B}^-}} \quad (6)$$

Aus den in Tab. I zusammengestellten  $\text{p}K_s$ -Werten für 20° ergibt sich, daß der *O*-Äthyl-*N,N'*-dicyan-isoharnstoff, die *N,N'*-Dicyan-guanidine und die 1-Cyanamino-2,2-dicyan-äthylene-Derivate mittelstarke Säuren sind. Ihr Säurecharakter dürfte

Tab. 1.  $pK_s$ -Werte des *O*-Äthyl-*N,N'*-dicyan-isoharnstoffs sowie von *N,N'*-Dicyan-guanidinen und 1-Cyanamino-2,2-dicyan-äthylenen

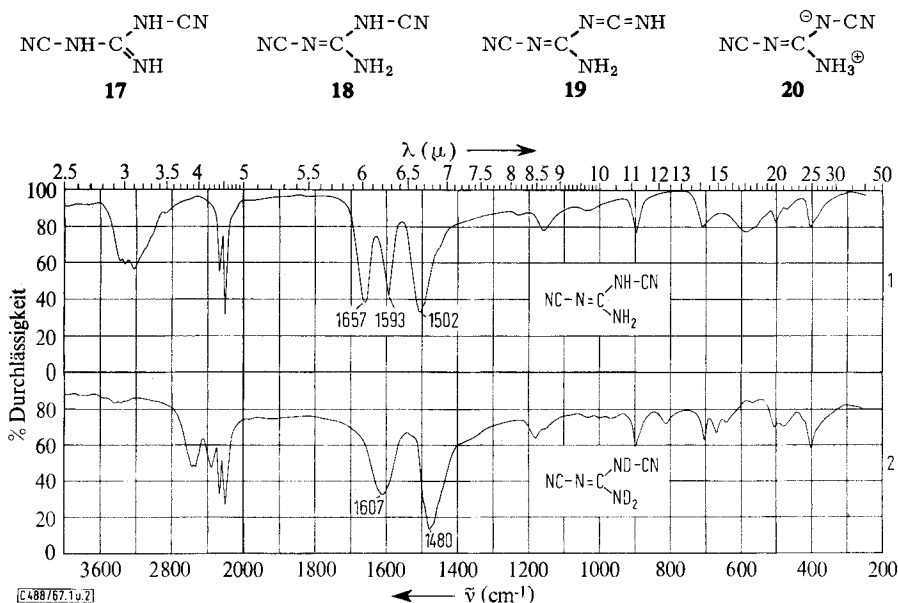
| X                                   | $pK_s$ (20°) | $pK_s$ (20°) |
|-------------------------------------|--------------|--------------|
| OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | —            | 2.56         |
| OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | 2.35         | 2.73         |
| NH <sub>2</sub>                     | 2.55         | 2.83         |
| NHCH <sub>3</sub>                   | 2.35         | 2.70         |
| N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>    | —            | 2.63         |

einerseits durch die Häufung elektronegativer Cyangruppen bedingt sein. Andererseits kann er aber auch darauf zurückgeführt werden, daß sich durch die Abspaltung eines Protons jeweils vornehmlich durch zwei energetisch gleiche oder sehr ähnliche Grenzformen **15a** und **15b** bzw. **16a** und **16b** in besonderem Maße durch Mesomerie stabilisierte Anionen zu bilden vermögen. Die im Gegensatz zu **15** energetisch nicht völlig gleichwertigen mesomeren Grenzformen von **16** und der daher wahrscheinlich etwas geringere Gewinn an Mesomerieenergie bei elektrolytischer Dissoziation kann dafür verantwortlich sein, daß die 1-Cyanamino-2,2-dicyan-äthylen-Derivate etwas schwächere Säuren als der entsprechende *O*-Äthyl-*N,N'*-dicyan-isoharnstoff oder die *N,N'*-Dicyan-guanidine sind. In Übereinstimmung mit dieser Deutung ergibt sich für das 1-Amino-1.1.3.3-tetracyan-propen nach Engelhardt et al.<sup>6)</sup> wieder eine etwas höhere Säurestärke bzw. ein niedrigerer  $pK_s$ -Wert von 2.58.



Für die wasserfreien Säuren ergeben sich verschiedene Strukturmöglichkeiten, die für das als Beispiel untersuchte *N,N'*-Dicyan-guanidin durch die Formeln **17** bis **20** wiedergegeben werden. Durch Vergleich des IR-Spektrums dieser Säure (Abbild. 1) mit dem ihres volldeutierten Derivats (Abbild. 2) läßt sich die in der Literatur<sup>9)</sup> bisher benutzte Strukturformel **17** und die unwahrscheinliche Betainform **20** ausschließen. Im Bereich 1480–1700/cm des IR-Spektrums des *N,N'*-Dicyan-guanidins sind drei intensive Absorptionsbanden bei 1657, 1593 und 1502/cm zu beobachten, von denen bei Deuterierung eine unter stark langwelliger Verschiebung aus dem untersuchten Intervall verschwindet und die beiden anderen bei 1607 und 1480/cm gefunden werden. Bei der durch Deuterierung stark langwellig verschobenen Bande muß es sich um eine  $\delta\text{NH}_2$ -Deformationsabsorption handeln. **17** sollte im genannten Bereich nur zwei  $\text{CN}_3$ -Valenzabsorptionen zeigen, da die  $\delta$ -Deformationssschwingungen von sek. Aminogruppen und der Iminogruppe erfahrungsgemäß längerwellig

absorbieren, und für **20** wären zwei  $\delta$ -Deformationsabsorptionen der Ammoniumgruppe zu erwarten. Die Zahl der vor und nach der Deuterierung im untersuchten Bereich beobachteten Banden stimmt dagegen mit den Erwartungen für **18** und **19** überein ( $2\nu_{\text{CN}_3}$ ,  $1\delta_{\text{NH}_2}$ ). Zwischen diesen beiden Strukturen vermögen wir auf Grund der IR-Spektren nicht mehr eindeutig zu unterscheiden.

Abbild. 1. IR-Spektrum des *N,N'*-Dicyan-guanidinsAbbild. 2. IR-Spektrum des volldeuterierten *N,N'*-Dicyan-guanidins

Für die zu **2**, **3** und **6–11** analogen schwerlöslichen Silberosalze sowie für dieselben Salze einiger von Engelhardt et al.<sup>6)</sup> dargestellter 1.1.3.3-Tetracyan-propen-Derivate wurden die in Tab. 2 zusammengestellten Löslichkeitsprodukte bei 20° auf folgendem Wege bestimmt:

Tab. 2. Löslichkeitsprodukte der Silberosalze des *O*-Äthyl-*N,N'*-dicyan-isoharnstoffs sowie von *N,N'*-Dicyan-guanidinen, 1-Cyanamino-2,2-dicyan-äthenen und 1.1.3.3-Tetracyan-propenen bei 20°

| Anionen                             | $\left[ \text{X}-\text{C} \begin{array}{l} \text{N-CN} \\ \text{N-CN} \end{array} \right]^-$ | $\left[ \text{X}-\text{C} \begin{array}{l} \text{C(CN)}_2 \\ \text{N-CN} \end{array} \right]^-$ | $\left[ \text{X}-\text{C} \begin{array}{l} \text{C(CN)}_2 \\ \text{C(CN)}_2 \end{array} \right]^-$ |
|-------------------------------------|--|---|--|
| X                                   | $L_{20}$   | $L_{20}$  | $L_{20}$   |
| OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | —  | $6.8 \cdot 10^{-10}$  | $(1.1 \cdot 10^{-5})$  |
| OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | $9.2 \cdot 10^{-10}$   | $5.5 \cdot 10^{-10}$  | $8.8 \cdot 10^{-10}$   |
| NH <sub>2</sub>                     | $1.9 \cdot 10^{-9}$  | $2.9 \cdot 10^{-8}$   | $3.4 \cdot 10^{-9}$  |
| NHCH <sub>3</sub>                   | $4.0 \cdot 10^{-9}$  | $2.9 \cdot 10^{-9}$   | $2.7 \cdot 10^{-9}$  |
| N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>    | —  | $1.2 \cdot 10^{-8}$   | $2.8 \cdot 10^{-10}$   |

Bei potentiometrisch-argentometrischer Titration ergibt sich zwischen dem Äquivalenzpunkt A und einem Punkt B auf der Potentialkurve, der nach Zusatz eines weiteren bestimmten Volumens Silbernitrat-Lösung erreicht wird, eine Potentialdifferenz  $\Delta E$ , die der einer Konzentrationskette mit Silberelektroden in Lösungen der Aktivitäten  $a_{\text{Ag}_A^+}$  und  $a_{\text{Ag}_B^+}$  entspricht. Da für B  $c_{\text{Ag}^+}$  und die Ionenstärke  $J$  bekannt ist und so gewählt werden kann, daß nach der *Debye-Hückel-Formel*  $a_{\text{Ag}_B^+}$  zu ermitteln ist, kann mit Hilfe von  $\Delta E$  über die *Nernstsche Gleichung* für Konzentrationsketten  $a_{\text{Ag}^+}$  im Äquivalenzpunkt berechnet werden. Nach Gl. (7) ergibt sich hieraus das Löslichkeitsprodukt  $L$ .

$$a_{\text{Ag}_A^+}^2 = L \quad (7)$$

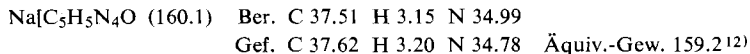
Die größte Fehlerquelle dieses Verfahrens liegt in der Bestimmung des Äquivalenzpunktes, wofür das übliche Tangentialverfahren benutzt wurde. Zur Überprüfung der Genauigkeit wurde in einer Meßserie das Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids bei 20° mit dieser Methode bestimmt. Hierbei ergaben sich zwischen  $L_{20\text{AgCl}} = 1.7 \cdot 10^{-10}$  und  $2.0 \cdot 10^{-10}$  [Mol<sup>2</sup>·l<sup>-2</sup>] streuende Werte, die mit dem von *Klein*<sup>10)</sup> bestimmten Wert  $L_{20\text{AgCl}} = 1.8 \cdot 10^{-10}$  gut übereinstimmen.

Wir danken dem Direktor des Laboratoriums für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Herrn Prof. Dr. J. Goubeau, für die uns gewährte großzügige Unterstützung. Außerdem sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

### 1. Natrium-O-äthyl-N.N'-dicyan-isoharnstoff (2)

a) Nach Zugabe von 7.10 g (50 mMol) *N-Cyanimidokohlensäure-diäthylester* (1)<sup>2)</sup> zu einer Lösung von 50 mMol *NaNH-CN* in 100 ccm absol. Äthanol<sup>11)</sup> trat leichte Erwärmung ein und beim Abkühlen begannen sich farblose Kristalle abzuscheiden, deren Fällung durch Zusatz des zehnfachen Vol. absol. Äthers vervollständigt wurde. Ausb. 7.75 g (97%), Schmp. > 360° (ab 260° Gelb- und ab 300° Braunfärbung). 2 zersetzte sich in absol. äthanol. Lösung beim Erhitzen auf 150° im Einschlußrohr.



IR<sup>13)</sup>: 3030 s, 3010 s, 2970 ss, 2210 Sch, 2185 st—sst, 2130 Sch, 1513 sst, 1482 st—sst, 1462 Sch, 1449 st, 1390 st, 1353 st, 1248 m—st, 1220 s, 1181 s—m, 1152 s, 1129 s—m, 1048 m—st, 734 m—st, 705 s, 664 s—m, 588 s—m, 572 m, 514 s—m, 476 s, 358/cm s.

b) Eine Lösung von 1.41 g (10 mMol) *O-Äthyl-N.N-dimethyl-N'-cyan-isoharnstoff* (12)<sup>2)</sup> und 10 mMol *NaNH-CN*<sup>11)</sup> in 20 ccm absol. Äthanol wurde 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen und Zusatz des zehnfachen Vol. absol. Äthers wurde der abgeschiedene farblose Feststoff abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.55 g 2 (97%), nach IR-Spektrum und Analyse identisch mit dem Reaktionsprodukt des Versuchs 1.a).

<sup>10)</sup> E. Klein, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 1003 (1956).

<sup>11)</sup> Dargestellt ohne Isolierung der Salze durch Umsetzung entsprechender Mengen Cyanamid bzw. Malodinitril mit Natrium in absol. Äthanol.

<sup>12)</sup> Bestimmung durch argentometrisch-potentiometrische Titration.

<sup>13)</sup> Die Aufnahmen erfolgten mit einem Beckman-Spektrophotometer IR 10 im Bereich 3800—1325/cm mit Hostafion- und im Bereich 1325—250/cm mit Nujolpasten zwischen NaCl- bzw. CsBr-Scheiben.

2. *O*-Äthyl-*N,N'*-dicyan-isoharnstoff: Zu einer eiskalten gesätt. wäbr. Lösung von 1.60 g (10 mMol) **2** wurden 5.0 ccm eiskalter *2n HCl* gegeben, die sich abscheidenden farblosen Kristalle abfiltriert und über Nacht im Vakuumexsikkator über  $P_4O_{10}$  getrocknet. Ausb. 0.65 g (47%), Schmp. und sichtbare Zers. waren bis  $360^\circ$  nicht zu beobachten.

$C_3H_6N_4O$  (160.1) Ber. C 43.48 H 4.38 N 40.56

Gef. C 43.51 H 4.42 N 40.33 Äquiv.-Gew. 137.5<sup>12)</sup> und 137.5<sup>14)</sup>

IR<sup>13)</sup>: 3120 Sch, 3030 m, 3010 m, 2840 m, 2285 m, 2257 Sch, 2215 sst, 1647 sst, 1491 st, 1468 st, 1456 st, 1397 m—st, 1351 st, 1277 ss, 1218 m, 1178 ss, 1159 s, 1131 s—m, 1098 ss, 1043 ss, 971 s—m, 818 s, 719 m, 682 s, 647 s, 557 ss, 500/cm s.

### 3. Natrium-*N,N'*-dicyan-guanidid (**7**)

a) Nach einstdg. Kochen einer Lösung von 2.26 g (20 mMol) *O*-Äthyl-*N*-cyan-isoharnstoff<sup>2,3,8)</sup> und 20 mMol *NaNH—CN*<sup>11)</sup> in 40 ccm absol. Äthanol schieden sich beim Abkühlen farblose Kristalle ab, die isoliert und aus absol. Äthanol umkristallisiert wurden. Ausb. 1.90 g (72.5%), Schmp.  $>360^\circ$ .

$Na[C_3H_2N_5]$  (131.1) Ber. C 27.49 H 1.54 N 53.43

Gef. C 27.50 H 1.53 N 53.27 Äquiv.-Gew. 132.3<sup>12)</sup>

IR<sup>13)</sup>: 3315 m—st, 3210 m—st, 2915 s, 2690 s, 2260 s, 2215 st—sst, 2160 m, 2138 st—sst, 1696 st, 1650 s, 1504 sst, 1317 s, 1004 st, 858 s, 708 s, 693 s—m, 590 m—st, 537 s—m, 492/cm s.

b) Nach 6stdg. Erhitzen einer Lösung von 1.60 g (10 mMol) **2** in 20 ccm gesätt. absol. äthanol. Ammoniak auf  $115^\circ$  im Einschlußrohr und Abziehen des Lösungsmittels und Ammoniaks i. Vak. wurde **2** unverändert zurückgewonnen.

4. *N,N'*-Dicyan-guanidin wurde aus 1.31 g (10 mMol) **7** analog Versuch 2. freigesetzt. Nach 24stdg. Trocknen i. Vak. über  $P_4O_{10}$  ergaben sich Äquiv.-Gew. von 124.6<sup>12,14)</sup>, während nach dreitägigem Trocknen die wasserfreie Säure erhalten wurde. Ausb. 0.58 g (53%), Schmp. und sichtbare Zers. waren bis  $360^\circ$  nicht zu beobachten.

$C_3H_3N_5$  (109.1) Ber. C 33.03 H 2.77 N 64.20

Gef. C 33.29 H 3.16 N 64.00 Äquiv.-Gew. 109.9<sup>12)</sup> und 109.7<sup>14)</sup>

IR<sup>13)</sup>: 3367 m, 3320 m, 3220 m, 2860 ss, 2260 m, 2200 sst, 1657 st—sst, 1593 st, 1502 sst, 1230 ss b, 1154 s, 1035 ss, 897 s, 707 s, 580 s b, 502 s, 472 ss, 403/cm s.

Zur Darstellung des volldeuterierten Derivats wurde die Lösung von 109 mg (1 mMol) *N,N'*-Dicyan-guanidin in ca. 5 ccm schwerem Wasser einen Tag bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im  $20^\circ$ -Wasserbad i. Vak. einer Quecksilber-Diffusionspumpe abgezogen. Der farblose feste Rückstand wog nach dreitägigem Trocknen über  $P_4O_{10}$  i. Vak. 112 mg (Ausb. 100%). Äquiv.-Gew. 112.9<sup>12)</sup> (ber. für  $C_3D_3N_5$  112.1).

IR<sup>13)</sup>: 3440 ss, 3345 ss, 3315 ss, 2567 Sch, 2535 m, 2350 s—m b, 2260 m—st, 2200 st, 1607 st, 1480 sst, 1178 s—m, 1150 s—m, 1030 ss, 1000 ss, 963 ss, 894 s—m, 809 s, 703 s—m, 668 s, 637 s, 571 ss, 502 s, 475 s, 420 Sch, 401 s—m, 345/cm Sch.

### 5. Natrium-*N*-methyl-*N,N'*-dicyan-guanidid (**8**)

a) Die analog Versuch 3. a) durchgeführte Umsetzung von 2.54 g (20 mMol) *O*-Äthyl-*N*-methyl-*N'*-cyan-isoharnstoff<sup>2)</sup> mit 20 mMol *NaNH—CN*<sup>11)</sup> ergab nach Umkristallisation des Rohprodukts aus absol. Äthanol 1.05 g (36%) **8**. Schmp.  $239^\circ$ .

$Na[C_4H_4N_5]$  (145.1) Ber. C 33.11 H 2.78 N 48.23

Gef. C 33.20 H 2.86 N 47.97 Äquiv.-Gew. 146.5<sup>12)</sup>

<sup>14)</sup> Bestimmung durch alkalimetrisch-potentiometrische Titration.



IR<sup>13</sup>): 3338 st, 2985 ss, 2950 ss, 2157 sst, 1597 st, 1522 st—sst, 1408 st, 1270 m, 1198 s—m, 1170 s, 1069 m, 856 s, 723 s—m, 707 s—m, 605 m, 532 s—m; 475/cm s—m.

b) 1.60 g (10 mMol) **2** wurden mit 20 ccm 20proz. absol. äthanol. *Methylamin*-Lösung im Einschlußrohr 4 Stdn. lang auf 115° erhitzt. Nach Abkühlen und Zusatz von 200 ccm absol. Äther schied sich ein farbloser Feststoff ab, der aus absol. Äthanol 0.32 g (22%) vom Schmp. 235° ergab. Das Produkt stimmte im IR-Spektrum mit dem in Versuch 5. a) erhaltenen überein.

6. *N-Methyl-N'.N''-dicyan-guanidin* wurde aus 1.45 g (10 mMol) **8** analog Versuch 2. bereitet. Nach 12stdg. Trocknen über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> i. Vak. betrug die Ausb. 0.80 g (65%). Schmp. und sichtbare Zers. wurden bis 360° nicht beobachtet.

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub> (123.1) Ber. C 39.02 H 4.09 N 56.88

Gef. C 39.24 H 4.30 N 57.12 Äquiv.-Gew. 125.1<sup>12)</sup> und 124.8<sup>14)</sup>

IR<sup>13</sup>): 3450 ss, 3375 s, 3308 m, 3210 s—m, 3163 s—m, 3090 s—m, 2980 s—m, 2940 s—m, 2257 m, 2195 sst, 1690 Sch, 1632 sst, 1525 st, 1440 m, 1427 m, 1402 m, 1341 m, 1170 Sch, 1147 s, 1051 s, 824 ss, 671 s, 632 s, 492 ss, 400/cm ss.

7. *Versuch zur Darstellung des Natrium-N,N-dimethyl-N'.N''-dicyan-guanidids*: Bei Umsetzung von **2** mit 30proz. absol. äthanol. *Dimethylamin*-Lösung bei 115° analog zu Versuch 5. b) wurden die Ausgangsprodukte unverändert zurückerhalten. Der Darstellung dieses Salzes sollte ursprünglich auch der Versuch 1. b) dienen.

8. *Versuch zur Darstellung des Dinatrium-N.N'.N''-tricyan-guanidids*: Eine Lösung von 1.42 g (10 mMol) *N-Cyanimidokohlensäure-diäthylester* (**1**)<sup>2)</sup> und 20 mMol *NaNH—CN*<sup>11)</sup> in 20 ccm absol. Äthanol wurde 6 Stdn. im Einschlußrohr auf 120° erhitzt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende farblose Rückstand erwies sich IR-spektroskopisch als Gemisch aus *Natrium-O-äthyl-N.N'-dicyan-isoharnstoff* (**2**) und unumgesetztem *NaNH—CN*. Bei Wiederholung des Versuchs bei 150° trat sowohl Zersetzung von **2** als auch von *NaNH—CN* ein.

#### 9. *Natrium-1-cyanamino-1-äthoxy-2.2-dicyan-äthenid* (**3**)

a) Die analog zu Versuch 1. a) durchgeführte Umsetzung von 7.10 g (50 mMol) **1** mit 50 mMol *NaCH(CN)*<sub>2</sub><sup>11)</sup> ergab nach gleicher Aufarbeitung der äthanol. Lösung farblose Kristalle von **3**. Ausb. 8.95 g (97%), Schmp. > 360°, ab 270° tiefe Braunfärbung.

Na[C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>O] (184.1) Ber. C 45.66 H 2.74 N 30.43

Gef. C 45.71 H 2.89 N 30.25 Äquiv.-Gew. 185.2<sup>12)</sup>

IR<sup>13</sup>): 3030 ss, 3010 ss, 2920 ss, 2245 st, 2210 sst, 2170 sst, 1530 sst, 1480 ss, 1466 s—m, 1438 st—sst, 1383 st, 1337 st, 1240 st, 1155 s, 1119 s—m, 1064 m, 1010 s, 876 ss, 823 ss, 725 Sch, 708 m, 572 s—m, 553 s—m, 467 ss, 347/cm ss.

Die in den folgenden Versuchen 9. b—d) erhaltenen Produkte waren mit dieser Verbindung nach IR-Spektren und Analysen identisch.

b) Die Umsetzung von 8.31 g (50 mMol) *Dicyanketen-diäthylacetal* (**4**)<sup>7)</sup> mit 50 mMol *NaNH—CN*<sup>11)</sup> in absol. Äthanol ergab nach dem in Versuch 1. a) beschriebenen Verfahren 8.92 g (97%) **3**.

c) Unter Versuch 1. b) analogen Bedingungen führte die Reaktion von 1.41 g (10 mMol) *O-Äthyl-N,N-dimethyl-N'-cyan-isoharnstoff* (**12**)<sup>2)</sup> mit 10 mMol *NaCH(CN)*<sub>2</sub><sup>11)</sup> zu 1.20 g (65%) **3**.

d) In Analogie zu dem in Versuch 1. b) beschriebenen Verfahren ließ sich durch Umsetzung von 1.65 g (10 mMol) *1-Dimethylamino-1-äthoxy-2.2-dicyan-äthylen* (**13**) (s. Versuch 10.) mit 10 mMol *NaNH—CN*<sup>11)</sup> **3** darstellen. Ausb. 1.35 g (73%).

10. *1-Dimethylamino-1-äthoxy-2,2-dicyan-äthylene* (**13**): Nach Zugabe von 8.31 g (50 mMol) *Dicyanketen-diäthylacetal* (**4**)<sup>7)</sup> zu 7.0 ccm einer 8 m absol. äthanol. *Dimethylamin*-Lösung trat leichte Erwärmung ein. Nach 2 Stdn. wurde das Lösungsmittel abgezogen und der flüssige Rückstand unter  $3 \cdot 10^{-3}$  Torr destilliert (Sdp. 130–140°). Die Lösung von 5.37 g des gelblichen Destillats in 30 ccm absol. Äther wurde auf  $-78^\circ$  abgekühlt und die abgeschiedenen farblosen Kristalle bei dieser Temperatur abfiltriert. Wiederholung der Umkristallisation erbrachte 3.79 g (46%) farblose Nadeln von **13** mit Schmp. 33°.

$C_8H_{11}N_3O$  (165.2) Ber. C 58.17 H 6.71 N 25.44 Gef. C 58.13 H 6.68 N 25.72

IR<sup>13)</sup>: 2985 m, 2940 m, 2205 st—sst, 2190 st—sst, 1587 sst, 1482 st, 1441 st—sst, 1412 st, 1384 st, 1353 m—st, 1263 m—st, 1204 m—st, 1152 ss, 1091 m—st, 1062 Sch, 1003 m—st, 860 m, 728 s—m, 542 s—m, 472 ss, 448 ss, 435 ss, 389/cm ss.

11. *Natrium-1-cyanamino-1-[2-hydroxy-äthoxy]-2,2-dicyan-äthenid* (**6**): Die Umsetzung von 6.81 g (50 mMol) *Dicyanketen-äthylencacetal* (**5**)<sup>7)</sup> mit 50 mMol *NaNH—CN*<sup>11)</sup> analog zu dem in Versuch I. a) beschriebenen Verfahren führte zu 9.70 g (97%) **6** in farblosen Kristallen vom Schmp. 189.5° (Zers.).

$Na[C_7H_5N_4O_2]$  (200.1) Ber. C 40.01 H 2.52 N 28.00

Gef. C 40.25 H 2.61 N 27.87 Äquiv.-Gew. 200.6<sup>12)</sup>

IR<sup>13)</sup>: 3545 m, 2965 ss, 2235 m—st, 2205 sst, 2183 st, 1550 sst, 1458 m—st, 1419 m—st, 1351 m—st, 1298 s—m, 1266 s—m, 1224 m, 1143 ss, 1102 s—m, 1082 s—m, 1063 s, 1012 ss, 891 s—m, 862 ss, 728 ss, 709 s, 568 s, 551 ss—s, 485 s, 454/cm ss.

12. *Natrium-1-amino-1-cyanamino-2,2-dicyan-äthenid* (**9**)

a) Ein nach Umsetzung von 1.13 g (10 mMol) *O-Äthyl-N-cyan-isoharnstoff*<sup>2,3,8)</sup> mit 10 mMol *NaCH(CN)<sub>2</sub>*<sup>11)</sup> analog zu Versuch I. b) auf Zusatz von absol. Äther abgeschiedener brauner Feststoff ergab bei argentometrisch-potentiometrischer Titration keinen auswertbaren Potentialsprung. Das IR-Spektrum zeigte neben den Banden des *O-Äthyl-N-cyan-isoharnstoffs* die des Zersetzungsprodukts von *NaCH(CN)<sub>2</sub>*, das auch in einem Blindversuch nach 1 stdg. Kochen einer absol. äthanol. Lösung des Salzes unter Rückfluß erhalten worden war.

b) Die Reaktion von 6.85 g (50 mMol) *1-Amino-1-äthoxy-2,2-dicyan-äthylene*<sup>7)</sup> mit 50 mMol *NaNH—CN*<sup>11)</sup> nach dem im Versuch 3. a) beschriebenen Verfahren ergab nach Umkristallisation des Rohprodukts aus absol. Äthanol 2.15 g (28%) farblose Kristalle von **9**, Schmp. > 360°, ab 300° Braunfärbung.

$Na[C_5H_2N_5]$  (155.1) Ber. C 38.72 H 1.30 N 45.16

Gef. C 38.56 H 1.71 N 45.04 Äquiv.-Gew. 156.5<sup>12)</sup>

IR<sup>13)</sup>: 3457 s—m, 3363 sst, 3235 s—m, 2225 st—sst, 2195 sst, 2160 sst, 1631 sst, 1505 st—sst, 1472 st, 1291 s, 1230 ss, 1118 ss, 1045 ss—s, 970 ss—s, 788 s, 722 ss, 709 s, 580 ss, 547 m, 421/cm m.

c) Nach 4stdg. Erhitzen von 1.84 g (10 mMol) *Natrium-1-cyanamino-1-äthoxy-2,2-dicyan-äthenid* (**3**) in 20 ccm gesätt. absol. äthanol. *Ammoniak*-Lösung auf 120° im Einschlußrohr wurden nach Abkühlen und Zusatz von 200 ccm absol. Äther 1.71 g unverändertes **3** zurück-erhalten.

d) Die Umsetzung von 2.00 g (10 mMol) *Natrium-1-cyanamino-1-[2-hydroxy-äthoxy]-2,2-dicyan-äthenid* (**6**) mit äthanol. *Ammoniak* analog zu Versuch 12. c) ergab bereits nach einer Stde. Reaktionsdauer eine braune Schmiere, die nach Aufnehmen in 20 ccm absol. Äthanol und Fällung durch Zusatz von 200 ccm absol. Äther in einen braunen Feststoff überging. Da das IR-Spektrum dieser Substanz weder charakteristische Banden von **6** noch von **9** aufwies, war offenbar Zersetzung von **6** eingetreten.

13. *Natrium-1-methylamino-1-cyanamino-2.2-dicyan-äthenid* (10)

a) Die analog Versuch 1. b) durchgeführte Umsetzung von 1.27 g (10 mMol) *O-Äthyl-N-methyl-N'-cyan-isoharnstoff*<sup>2)</sup> mit 10 mMol  $\text{NaCH}(\text{CN})_2$  ergab ein braunes festes Reaktionsprodukt, das IR-spektroskopisch als Zersetzungsprodukt von  $\text{NaCH}(\text{CN})_2$  identifiziert wurde (s. Versuch 12. a)).

b) Die entsprechend Versuch 3. a), nur mit einer Reaktionsdauer von 2 Stdn. bei 78°, vorgenommene Umsetzung von 1.51 g (10 mMol) *1-Methylamino-1-äthoxy-2.2-dicyan-äthylen*<sup>7)</sup> mit 10 mMol  $\text{NaNH}-\text{CN}$ <sup>11)</sup> führte nach Umkristallisation des Rohprodukts aus absol. Äthanol zu farblosen Kristallen von **10**. Ausb. 0.42 g (25%), Schmp. > 360°, ab 290° Braunfärbung.

$\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_5$  (169.1) Ber. C 42.61 H 2.38 N 41.41

Gef. C 42.44 H 2.63 N 41.23 Äquiv.-Gew. 169.4<sup>12)</sup>

IR<sup>13)</sup>: 3403 st, 3210 ss, 2980 ss, 2950 ss, 2910 ss, 2207 sst, 2160 sst, 1568 sst, 1539 st—sst, 1463 s—m, 1410 m—st, 1370 st, 1290 s, 1277 s, 1262 s, 1164 s, 1052 s, 722 s, 692 s—m, 650 ss, 573 m, 550 s, 519 s—m, 482 s, 398/cm ss.

c) Die Reaktion von 1.84 g (10 mMol) **3** mit 20 ccm einer 20proz. absol. äthanol. *Methylamin*-Lösung nach dem in Versuch 12. c) beschriebenen Verfahren ergab 0.55 g eines bräunlichen Feststoffes, der IR-spektroskopisch als **10** identifiziert wurde.

d) In eine Aufschlammung von 4.00 g (20 mMol) *Natrium-1-cyanamino-1-[2-hydroxy-äthoxy]-2.2-dicyan-äthenid* (**6**) in 50 ccm absol. Äthanol wurde bis zur Sättigung wasserfreies *Methylamin* eingeleitet und die Lösung anschließend 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der sich beim Erkalten abscheidende Niederschlag ergab aus absol. Äthanol 1.15 g (34%) **10** in farblosen Kristallen, nach IR-Spektrum und Analyse identisch mit den im Versuch 13. b) erhaltenen.

14. *Natrium-1-dimethylamino-1-cyanamino-2.2-dicyan-äthenid* (11)

a) Die analog Versuch 12. c), nur unter Verwendung von 20 ccm 20proz. absol. äthanol. *Dimethylamin*- anstelle gesätt. Ammoniak-Lösung, vorgenommene Umsetzung ergab auf Zusatz von absol. Äther 1.68 g unumgesetztes *Natrium-1-cyanamino-1-äthoxy-2.2-dicyan-äthenid* (**3**) zurück.

b) 4.00 g (20 mMol) *Natrium-1-cyanamino-1-[2-hydroxy-äthoxy]-2.2-dicyan-äthenid* (**6**) wurden mit 20 ccm gesätt. absol. äthanol. *Dimethylamin*-Lösung im Einschlußrohr 2 Stdn. auf 120° erhitzt. Der beim Abkühlen abgeschiedene farblose Niederschlag wurde aus absol. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.33 g **11** (36%), Schmp. 307° (Zers.), ab 260° leichte Braunfärbung.

$\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_5$  (183.1) Ber. C 45.91 H 3.30 N 38.24

Gef. C 46.18 H 3.64 N 37.90 Äquiv.-Gew. 183.3<sup>12)</sup>

IR<sup>13)</sup>: 2965 ss, 2945 ss, 2212 st, 2170 sst, 2145 sst, 1572 st—sst, 1493 sst, 1477 m, 1451 m, 1420 s—m, 1406 m, 1324 s—m, 1274 ss, 1238 ss, 1139 ss, 1108 ss, 1069 s, 1036 s, 909 ss, 715 s, 670 ss, 592 ss, 571 s, 558 ss, 519 ss, 496 ss, 452 ss, 398/cm ss.

Zur Darstellung von **11** sollten ursprünglich auch die zu **3** führenden Versuche 9. c) und 9. d) dienen.

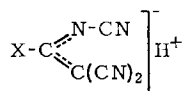
15. *Natrium-2-äthoxy-1.1.3.3-tetracyan-propenid* (**14**): Die in Analogie zum Verfahren des Versuchs 1. b) vorgenommene Reaktion von 1.65 g (10 mMol) *1-Dimethylamino-1-äthoxy-2.2-dicyan-äthylen* (**13**) mit 10 mMol  $\text{NaCH}(\text{CN})_2$ <sup>11)</sup> ergab ein farbloses Festprodukt, das IR-spektroskopisch (Vergleich mit einer authent. Probe<sup>6)</sup>) als **14** identifiziert wurde. Ausb. 1.55 g (74.5%).

$\text{Na}[\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_4\text{O}$  (208.2) Ber. C 51.93 H 2.42 N 26.92

Gef. C 52.07 H 2.56 N 26.77 Äquiv.-Gew. 209.3<sup>12)</sup>

16. Zur Bestimmung der  $pK_s$ -Werte wurden 0.01 *n* Säure-Lösungen mit 0.1 *n* NaOH unter Thermostatisierung auf 20° mit Hilfe eines Potentiographen<sup>15)</sup> und einer kombinierten Glaselektrode titriert. Die Lösungen wasserfrei darstellbarer Säuren wurden durch Einwaage und Auflösen der Säuren hergestellt. Die wäbr. Lösungen der nur in verd. Lösung beständigen 1-Cyanamino-2,2-dicyan-äthylen-Derivate wurden folgendermaßen erhalten: Lösungen von 2.5 mMol der jeweiligen Natriumsalze in möglichst wenig Wasser wurden durch eine stark saure Kationenaustauscher-Säule gegeben und die Säure-Lösung sowie das zum Waschen der Säule benutzte Wasser unter Auffüllung eines 250-ccm-Meßkolbens aufgefangen. Die sich aus den Einwaagen und dem jeweiligen Verbrauch bei den alkalimetrischen Titrationen ergebenden Äquiv.-Gew. wurden nach Ansäuern der Lösungen mit verd. Salpetersäure in jedem Fall durch argentometrische Titration kontrolliert. Die sich aus Tab. 3 ergebenden Werte und ihre Übereinstimmung mit den berechneten Äquiv.-Gew. zeigen, daß die Herstellung der Lösungen ohne Zersetzung oder Polymerisation der Säuren gelang.

Tab. 3. Durch alkalimetrische und argentometrische Titration bestimmte Äquiv.-Gew. von 1-Cyanamino-2,2-dicyan-äthylen-Derivaten in wäbr. Lösung



| X                                   | ber.  | Äquiv.-Gew.          |                       |
|-------------------------------------|-------|----------------------|-----------------------|
|                                     |       | gef. alkali-metrisch | gef. argento-metrisch |
| OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | 178.1 | 179.2                | 179.1                 |
| OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | 162.1 | 161.4                | 161.6                 |
| NH <sub>2</sub>                     | 133.1 | 133.0                | 132.9                 |
| NHCH <sub>3</sub>                   | 147.1 | 147.3                | 147.3                 |
| N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>    | 161.1 | 160.7                | 160.8                 |

17. Zur Bestimmung der Löslichkeitsprodukte von Silbersalzen wurden jeweils 100 ccm 0.001 *m* wäbr. Lösungen der Natriumsalze mit 0.1 *n* AgNO<sub>3</sub> unter Verwendung eines Potentiographen<sup>15)</sup> mit Silber- und Quecksilber(I)-sulfat-Vergleichselektroden titriert. Die Lösungen wurden hierbei auf 20° thermostatisiert.

<sup>15)</sup> Für die potentiometrischen Titrationen wurde ein Methrom-Potentiograph Modell E 336 A verwandt.