

Versuche zur Darstellung von Dicyanoxid

Von

Erwin Mayer

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 28. Februar 1970)

Alkalicyanate reagieren mit Cyanchlorid zu einer Verbindung $C_5N_5O_3M$ ($M = K, Cs$), wobei vermutlich Dicyanoxid als Zwischenprodukt gebildet wird. Als Strukturformel wird die eines Alkalisalzes des 4,6-Dicyanato-s-triazin-2-ols angenommen. Bei der Vakuumthermolyse des Salzes entsteht ab 650° Cyanisocyanat. Bei der Reaktion von Tetracyanmethan mit Alkalicyanaten entsteht Tricyanmethylalkalisalz und ein Polymeres, das nicht mehr depolymerisierbar ist. Bei keiner der untersuchten Reaktionen konnte monomeres Dicyanoxid isoliert werden.

Attempted Synthesis of Dicyanogen Oxide

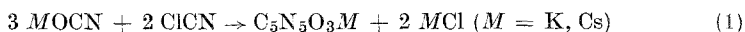
Alkali cyanates react with cyanogen chloride to $C_5N_5O_3M$ ($M = K, Cs$), which probably is formed via dicyanogen oxide as an intermediate. The compound is assumed to be an alkali salt of 4,6-dicyanato-s-triazin-2-ol. On pyrolysis in vacuo cyanogen isocyanate is formed above 650° . Tetracyanomethane reacts with alkali cyanates to tricyanomethanide alkali salt and a polymer, which cannot be depolymerized. No monomeric dicyanogen oxide could be isolated.

In der vorherstehenden Arbeit wurde die Reaktion von Silbercyanat mit Cyanchlorid beschrieben¹. An Stelle des erwarteten Dicyanoxids wurde ein Polymeres des isomeren Cyanisocyanats gebildet. Da Substitutionsreaktionen von Alkalisalzen ambidenter Anionen, wie Cyanid und Cyanat, grundsätzlich anders als die Reaktionen von Silbersalzen verlaufen², wurde die Umsetzung von Alkalicyanaten mit Cyanchlorid und Tetracyanmethan untersucht.

Alkalicyanate reagieren mit Cyanchlorid bei Raumtemperatur annähernd nach Gl. (1). Dicyanoxid konnte nicht isoliert werden.

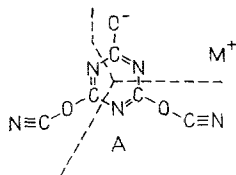
¹ E. Mayer, Mh. Chem. **101**, 834 (1970).

² N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood und D. C. Iffland, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6269 (1955).



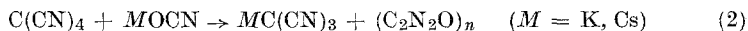
I

I ist löslich in CH_3CN und kann dadurch von unlöslichem Alkalicyanat und -chlorid abgetrennt werden. Die Substanz ist ein kristallines Salz, das ohne Zersetzung in kaltem Wasser löslich ist. Da bei der CH_3CN -Extraktion des Reaktionsgemisches alle CH_3CN -Fraktionen von I dasselbe IR-Spektrum bzw. Röntgendiagramm haben, kann trotz der schlechten Analysenwerte angenommen werden, daß eine definierte, wenn auch verunreinigte Substanz vorliegt. Als Strukturformel für I wird 4,6-Dicyanato-s-triazin-2-ol-Alkalisalz (A) vorgeschlagen, dessen Bildung aus zwei Molekülen Dicyanoxid und einem Alkalicyanat im Sinne der gestrichelten Linien von A zu verstehen ist. Das IR-Spektrum von I zeigt im Valenzschwingungsbereich starke Banden bei 2275 ($\nu \text{C}\equiv\text{N}$), 1705 ($\nu \text{C}=\text{O}$), 1445 (Ringschwingung), 1292 und 1232 ($\nu \text{C}-\text{O}$) cm^{-1} . Die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung weist darauf hin, daß die Verbindung in der Ketoform vorliegt.



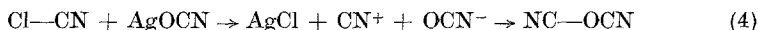
Versuche zur Depolymerisation von I zu Dicyanoxid verliefen erfolglos: I polymerisiert sich bei 150 bis 200° unter Gelbfärbung; das Polymere schmilzt im Vak. bei 500° und zersetzt sich ab 650° zu IR-spektroskopisch nachgewiesenem Cyanisocyanat und CO_2 . Nur zwei unbekannte Banden mittlerer Intensität bei 1035 und 1075 cm^{-1} lassen sich vielleicht auf $\text{C}-\text{O}$ -Valenzschwingungen von Dicyanoxid zurückführen. Eine Isolierung dieser Substanz war aber nicht möglich.

Die Umsetzung von Alkalicyanaten mit Cyanchlorid verläuft bei Raumtemperatur sehr langsam und ist erst nach Wochen beendet.



Tetracyanmethan dagegen reagiert mit Alkalicyanaten schon bei -20° in einigen Stunden quantitativ nach (2) unter Bildung von Tricyanmethylalkalisalz und einem Polymeren. Es gelang nicht, monomeres Dicyanoxid zu isolieren, obwohl sehr verschiedene Reaktionsbedingungen angewendet wurden. Auch bei der Thermolyse des Polymeren wurde nur CO_2 gebildet. Dicyanoxid scheint daher noch wesentlich polymerisationsfreudiger zu sein als die kürzlich dargestellten Alkylcyanate und kann unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht isoliert werden.

Der Verlauf der Reaktion von Alkali- und Silbercyanat mit Cyanchlorid steht im Gegensatz zu den Vorstellungen über die Reaktionsweise von Alkali- und Silbersalzen ambidenter Ionen. Nach *Kornblum*² sollte Alkalicyanat mit Cyanchlorid nach Gl. (3) in einer S_N1-Reaktion unter Bildung eines Isocyanats reagieren, Silbercyanat dagegen nach (4) in einer S_N2-Reaktion unter Bildung eines Cyanats.



Gefunden wurde das Gegenteil: während bei Reaktion (3) intermediär gebildetes Dicyanoxid zu I weiterreagiert, wird bei (4) ein Polymeres des Cyanisocyanats gebildet. Es erscheint daher einleuchtender, bei diesen sehr langsam verlaufenden, heterogenen Reaktionen, die vermutlich als Festkörperreaktionen ablaufen, Unterschiede in der Kristallstruktur der Cyanate zur Erklärung heranzuziehen. Die Cyanatgruppe in Silbercyanat hat nach einer Einkristallstrukturanalyse teilweise Isocyanatcharakter³ und kann daher bei Substitutionsreaktionen je nach den Reaktionsbedingungen zu Cyanaten oder Isocyanaten reagieren. Bei den Alkalisalzen dagegen liegt weitgehend Cyanatstruktur vor⁴ und es werden nur Cyanate gebildet.

Experimenteller Teil

Analysen wurden von Dr. *J. Zak* am Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Wien durchgeführt. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer 337 Instrument in Nujol- und Hostaflonölsuspensionen von 4000 bis 400 cm⁻¹ aufgenommen.

C(CN)₄ wurde abweichend von⁵ durch Reaktion von AgC(CN)₃ mit überschüss. BrCN im Bombenrohr (40 Stdn. bei 100°) hergestellt. Ausb. 80%, bez. auf AgC(CN)₃. CsOCN wurde durch Reaktion von Cs₂CO₃ mit Harnstoff hergestellt⁶ und aus absol. C₂H₅OH umkristallisiert. KOCN und CsOCN wurden bei 100° im Vak. getrocknet.

CsOCN + ClCN: Fein gepulv. CsOCN (2,713 g, 15,52 mMol) wurde in einer abgeschmolzenen Glasampulle mit ungefähr 10 ml ClCN 4 Wochen bei Raumtemp. geschüttelt. ClCN wurde im Vak. abgetrennt. Der schwach gelbe Rückstand wurde gewogen und entsprach einem fast quantitat. Umsatz nach Gl. (1) (gef. 3,304 g, ber. 3,349 g). 1,462 g [91%, bez. auf CsOCN, Gl. (1)]. I war bei Raumtemp. in CH₃CN löslich. Die CH₃CN-Fraktion war Cl⁻-frei. Bei Heißextraktion von I mit CH₃CN trat Polymerisation ein.

C₅N₅O₃Cs. Ber. C 19,3, Cs 42,8, N 22,5, O 15,4.

Gef. C 19,7, Cs 42,0, N 23,0, O 15,3 (O als Differenz).

³ *D. Britton* und *J. D. Dunwitt*, *Acta Cryst.* **18**, 424 (1965).

⁴ *A. Maki* und *J. C. Decius*, *J. Chem. Physics* **31**, 772 (1959).

⁵ *E. Mayer*, *Mh. Chem.* **100**, 462 (1969).

⁶ *Inorganic Syntheses* Vol. II, S. 86.

IR-Spektrum (in cm^{-1}): 2275 (st), 1780 (m), 1705 (sst), 1445 (st), 1292 (sst), 1232 (sst), 756 (st), 715 (m), 606 (m), 499 (s). (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach.)

Spezif. Leitfähigkeit einer 0,01M-Lösung von I in H_2O (bei 20°): $9,0 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Eine bei 80° durchgeführte Umsetzung verlief schneller, gab aber nur polymere, undefinierte Produkte.

KOCN + ClCN: KOCN reagierte wesentlich langsamer als CsOCN mit ClCN (25% Umsatz nach 4 Wochen). Die Reaktion wurde daher in CH_3CN durchgeführt. KOCN (1,960 g, 24,17 mMol) wurde mit einer äquimol. Menge ClCN und 10 ml CH_3CN in einer Glasampulle eingeschmolzen und die Ampulle 4 Wochen bei Raumtemp. geschüttelt. Gewicht des weißen, nicht flüchtigen Rückstandes: 2,700 g = 75% Umsatz [bez. auf KOCN, Gl. (1)]. In CH_3CN lösliches I: 0,972 g = 57%.

$\text{C}_5\text{KN}_5\text{O}_3$. Ber. C 27,7, K 18,0, N 32,3, O 22,1.

Gef. C 27,3, K 16,4, N 33,2, O 23,1 (O als Differenz auf 100%)

IR-Spektrum: Wie Cs-Salz. Die Banden bei 756, 715, 606 und 499 cm^{-1} sind in Dubletts aufgespalten.

KOCN und CsOCN reagierten nicht mit äquimol. Mengen an ClCN in CCl_4 . I polymerisierte sich bei 150 bis 200° unter Gelbfärbung. Das IR-Spektrum zeigte nach Erwärmen auf 200° neben einigen schwächeren Banden eine sehr starke, breite Bande von 1100 bis 1800 cm^{-1} ($\nu \text{ C}=\text{N}$ in Polymeren). Beim Erhitzen von I im Vak. wurde ab 650° Cyanisocyanat gebildet, das in einer an das Zersetzungrohr direkt angeschlossenen Tieftemperatur-IR-Zelle auskondensiert und spektroskopisch nachgewiesen wurde.

KOCN + $\text{C}(\text{CN})_4$: KOCN wurde im Vak. bei -20° mit $\text{C}(\text{CN})_4$ vermischt und etwa entstehende gasförmige Produkte in einer an den Reaktionskolben angeschlossenen, mit flüss. N_2 gekühlten Tieftemperatur-IR-Zelle auskondensiert. Nur geringe Mengen an $\text{C}(\text{CN})_4$ wurden nach Aufwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemp. im IR-Spektrum gefunden. Die Reaktion verlief quantitativ, wie aus dem Fehlen der $\text{C}(\text{CN})_4$ -Banden im Gemisch zu erkennen war. Über- bzw. Unterschluß an $\text{C}(\text{CN})_4$ hatten keinen Einfluß auf die Bildung gasförmiger Produkte.

Die Reaktion von äquimol. Mengen KOCN mit $\text{C}(\text{CN})_4$ in CH_3CN , Äther und Dimethoxyäthan bei -30° gab ebenfalls nur polymere Produkte und Tricyanmethylsalz.

CsOCN reagierte mit $\text{C}(\text{CN})_4$ wie KOCN.

Herrn Doz. Dr. E. Schnell danke ich für die Aufnahme der Röntgendiagramme.