

5. Dayhoff, M. O., Ed., *Atlas of Protein Sequence and Structure* 4 (1969).
6. Crick, F. H. C. *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* 31 (1966) 1.
7. Schroeder, W. A., Shelton, J. R., Shelton, J. B., Cormick, J. and Jones, R. T. *Biochemistry* 2 (1963) 992.

Received October 21, 1971.

Reindarstellung von Alkalicyanaten

ERIK SÖDERBÄCK

*Chemisches Institut der Universität Uppsala,
Box 531, S-751 21 Uppsala 1, Schweden*

Handelspräparate von Natrium- und Kaliumcyanat reagieren infolge Verunreinigung durch Karbonat immer alkalisch. Bei Versuchen, neutral reagierende, karbonatfreie Präparate der Cyanate herzustellen, müssen nach Ansicht des Verfassers Wasser und Alkohole als Lösungsmittel vermieden werden; anwendbar ist dagegen wasserfreies Aceton, worin die Alkalicyanate sehr wenig löslich sind. Als Ausgangsmaterial dient Mercuricyanat, $\text{Hg}(\text{OCN})_2$, das nach Söderbäck¹ aus Silbercyanat und HgCl_2 in Äther dargestellt wird. Wenn eine Acetonlösung des Mercuricyanats mit einer Acetonlösung von NaI , das ebenfalls in Aceton leicht löslich ist, zusammengebracht wird, fällt sofort ein weisser Niederschlag von NaOCN aus:

$$\text{Hg}(\text{OCN})_2 + 3\text{NaI} \rightarrow 2\text{NaOCN} + \text{NaHgI}_3$$

Da NaHgI_3 in Aceton leicht löslich ist, braucht man nur den Niederschlag mit Aceton zu waschen und in Vacuum zu trocknen um reines NaOCN zu erhalten; die Ausbeute ist quantitativ.

Bei der analogen Darstellung von KOCN wird das in Aceton spärlich lösliche KI

durch das löslichere KSCN ersetzt. Von Komplexionen, die $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ mit SCN^- in Wasser gibt, sind $\text{Hg}(\text{SCN})_3^-$ und $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ beschrieben worden; über die Komplexbildung in wasserfreiem Aceton ist nichts bekannt. Wenn man aber die für eine Bildung von $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ nötige Menge von KSCN anwendet, erhält man das schwerlösliche KOCN in quantitativer Ausbeute, da die Komplexsalze $\text{KHg}(\text{SCN})_3$ und $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ in Aceton leicht löslich sind. Analog kann NaOCN aus $\text{Hg}(\text{OCN})_2$ und NaSCN dargestellt werden. Um eine quantitative Ausbeute zu erhalten, muss man aber einen ziemlich grossen Überschuss von NaSCN anwenden, wenigstens 5 Mol NaSCN /Mol $\text{Hg}(\text{OCN})_2$.

Es ist zu bemerken, dass $\text{Hg}(\text{OCN})_2$ nicht unbegrenzt haltbar ist sondern allmählich in eine in Aceton und Äther unlösliche Substanz umgewandelt wird. Um die Umwandlung zu verzögern muss man das Salz bei niedriger Temperatur aufbewahren.

Experimentelles. Darstellung von NaOCN.

(a) Aus $\text{Hg}(\text{OCN})_2$ und NaI . 14,0 g NaI wurden in 50 ml Aceton gelöst und mit einer Lösung von 8,52 g $\text{Hg}(\text{OCN})_2$ in 25 ml Aceton gemischt. Unter starker Wärmeentwicklung wurde weisses NaOCN ausgefällt. Nach einigen Stunden bei Zimmertemperatur wurde auf 0° abgekühlt, der Niederschlag auf einem gewogenen Glasfilter gesammelt, mit Aceton bis zum Verschwinden der I^- und Hg^{2+} -Reaktionen gewaschen und in Vacuum getrocknet. Ausbeute 3,90 g; theor. 3,90 g. Reaktion neutral.

(b) aus $\text{Hg}(\text{OCN})_2$ und NaSCN . 5,68 g $\text{Hg}(\text{OCN})_2$ in 15 ml Aceton + 8,30 g NaSCN in 50 ml Aceton. Verfahren genau wie oben. Erhalten: 2,59 g NaOCN ; theor. 2,60 g.

Darstellung von KOCN aus $\text{Hg}(\text{OCN})_2$ und KSCN . 8,0 g KSCN wurden in 90 ml Aceton gelöst und mit einer Lösung von 5,68 g $\text{Hg}(\text{OCN})_2$ in 15 ml Aceton gemischt. Unter merkbarer Wärmeentwicklung wurde KOCN ausgefällt. Der Niederschlag wurde wie oben beschrieben behandelt. Ausbeute 3,23 g; theor. 3,24 g. Reaktion neutral.

1. Söderbäck, E. *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 1624.

Eingegangen am 30. Oktober 1971.