

Cyankohlenstoff-Chemie

Von Dr. T. L. CAIRNS und Dr. B. C. MCKUSICK

Central Research Department, Experimental Station, E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del., USA

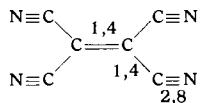
Verbindungen mit vielen Nitrilgruppen unterscheiden sich stark von analogen Verbindungen, die keine solche Gruppen enthalten. So besitzt z. B. Tetracyanäthylen eine derart elektronenarme Doppelbindung, daß es als starkes Oxydationsmittel wirkt; Pentacyanpropen ist eine Säure, deren Stärke mit Mineralsäuren vergleichbar ist. Viele nucleophile Verbindungen addieren sich entweder an die Doppelbindung des Tetracyanäthylen oder substituieren eine seiner Nitrilgruppen. Diese Reaktionen haben die Synthese neuer Polycyan-Verbindungen ermöglicht, welche auf anderem Wege nicht zugänglich sind.

I. Einleitung

Die Cyankohlenstoff-Chemie ist die Chemie einer Familie von Verbindungen, die so viele Cyangruppen aufweisen, daß ihre chemischen Reaktionen im wesentlichen neu sind und nicht von analogen Verbindungen, welche keine solche Gruppen enthalten, geteilt werden. Die Reaktivität der Cyankohlenstoffe wurde erstmals mit der Darstellung des Tetracyanäthylen erkannt¹⁾. Vorher waren Dicyanacetylen²⁾ und Dicyandiacylen³⁾ die einzigen bekannten „per“-Cyankohlenstoffe. Ferner waren Salze des Cyanoforms⁴⁾ bekannt, deren Eigenschaften infolge der hohen Zahl an Cyangruppen ungewöhnlich sind.

Die $-C\equiv N$ -Gruppe wirkt als stark elektronenanziehende Gruppe. Zugleich ist sie klein genug, daß keine großen sterischen Probleme beim Bau von Molekülen bestehen, in denen mehrere Cyangruppen dicht beieinander stehen. Tetracyanäthylen ist somit ein sehr elektronenarmes Olefin und sollte folglich stark elektrophil sein. Dies ist auch der Fall. Tetracyanäthylen wird von nucleophilen Verbindungen (Methylat, Dimethylanilin) und von elektronenreichen Olefinen (Diels-Alder-Reaktion und Cyclobutan-Bildung) i. allg. leicht angegriffen. Aus dem gleichen Grunde ist ein Wasserstoffatom an einem gesättigten Kohlenstoffatom, welches Cyan- oder Cyanvinyl-Gruppen trägt, stark ionisiert, d. h. solche Verbindungen sind sehr starke Säuren (Cyanoform, Pentacyanpropen). Am überraschendsten jedoch ist die Tatsache, daß Tetracyanäthylen infolge seines Elektronenmangels ein ziemlich starkes Oxydationsmittel ist. So reagiert es z. B. mit Mercaptanen oder Jodid-Ionen, wobei im Falle des Jodid-Ions eine einfache Elektronenübertragung unter Bildung von Jod und einem stabilen Anion-Radikal des Tetracyanäthylen stattfindet.

Eine ungefähre Vorstellung vom Charakter des Tetracyanäthylen geben Berechnungen nach der Molekular-Orbital-Methode⁵⁾. Diese führen zu dem folgenden Bild (die Zahlen geben die Bindungsordnung wieder):



Auf Grund dieser Berechnungen findet man, daß das niedrigste nicht aufgefüllte π -Molekülorbital schwach bin-

¹⁾ T. L. Cairns, R. A. Carboni, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, R. E. Heckert, E. L. Little, Edith G. McGeer, B. C. McKusick u. W. J. Middleton, J. Amer. chem. Soc. 79, 2340 [1957]; vgl. auch 80, 2775 [1958].

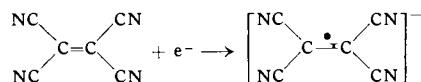
²⁾ C. Moureu u. J. Bongrand, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 170, 1025 [1920].

³⁾ F. J. Brockman, Canad. J. Chemistry 33, 507 [1955].

⁴⁾ E. Cox u. A. Fontaine, Bull. Soc. chim. France 1954, 948.

⁵⁾ W. D. Phillips u. R. E. Merrifield, unveröffentl. Für die Berechnungen wurden die Coulomb- und Resonanz-Integrale von L. E. Orgel, T. L. Cottrell, W. Dick u. L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 47, 113 [1951], benutzt.

dend ist. Dieser Befund zeigt in Übereinstimmung mit den gemessenen Redoxpotentialen, daß der Vorgang



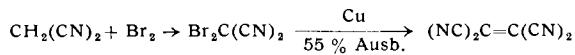
thermodynamisch begünstigt ist; das Anion-Radikal ist daher in bezug auf das neutrale Molekül stabil.

II. Tetracyanäthylen

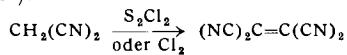
Tetracyanäthylen, das erste Beispiel eines Percyanoleins, ist eine überaus reaktionsfähige Verbindung, welche als Ausgangsprodukt für zahlreiche andere Polycyan-Verbindungen dient.

1. Darstellung

Die bequemste Laboratoriumsdarstellung besteht in der Entbromierung von Dibrom-malodinitril mit Kupferstaub⁶⁾. Tetracyanäthylen ist ferner durch Oxydation von



Malodinitril mit Schwefelmonochlorid oder Chlor dargestellt worden¹⁾.



2. Physikalische Eigenschaften^{1,7)}

Tetracyanäthylen ist eine farblose, feste Verbindung, F_p 198–200 °C, K_p 223 °C, $n_D^{25} = 1,560$, $d_{4}^{25} = 1,318 \text{ g/cm}^3$ ⁸⁾, $\lambda_{\text{max},CH_2Cl_2} = 277 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 12600$), 267 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 14100$), Verbrennungswärme –722 kcal/Mol. Über die röntgenographische Bestimmung der Bindungslängen und -winkel wurde kürzlich berichtet⁹⁾.

Obgleich Tetracyanäthylen eine stark positive Bildungswärme besitzt (150 kcal/Mol), ist es gegen Stoß stabil und auch hitzebeständig. Es zersetzt sich z. B. bei Destillation durch ein auf 600 °C geheiztes Rohr nicht. Bei 1000 °C zerstetzt es sich nur zur Hälfte unter Bildung von Dicyan. Tetracyanäthylen ist beständig gegen Oxydation; hat man es aber in Sauerstoff entzündet, so brennt es mit sehr heißer Flamme, deren Temperatur über 4000 °K liegen dürfte; auf jeden Fall ist sie heißer als die Sauerstoff-Acetylen-Flamme.

3. Bildung von Komplexen

Tetracyanäthylen bildet in aromatischen Kohlenwasserstoffen intensiv gefärbte Lösungen. So sind z. B. Benzol-Lösungen gelb, Xylo-Lösungen orangefarben und Mesitylen-Lösungen rot. Man schließt daraus auf Komplexe, welche durch Wechselwirkung zwischen Lewis-Säure und -Base unter teilweiser Übertragung eines π -Elektrons vom aromatischen Kohlenwasserstoff (Base) auf das Tetra-

⁶⁾ R. A. Carboni, Org. Syntheses 39, 64 [1959].

⁷⁾ Catharine E. Looney u. J. R. Downing, J. Amer. chem. Soc. 80, 2840 [1958].

⁸⁾ D. A. Bekoe u. K. N. Trueblood, Z. Kristallogr. 113, 1 [1960].

cyanäthylen (Säure) entstehen^{8a)}). Tabelle 1 enthält die Werte von λ_{\max} und ϵ_{\max} sowie die Gleichgewichtskonstante K für die Komplexe, welche Pyren mit Tetracyanäthylen und vier anderen starken π -Säuren bildet. Die

π -Säure	K	λ_{\max} [m μ]	ϵ_{\max}
a) π -Base = Pyren ^{8a)}			
Tetracyanäthylen	29,5	724	1137
Chloranil	23,3	610	943
Maleinsäureanhydrid	17,6	450 *)	76
1,2-Dicyan-1,2-Dicarboxyäthylen	17,0	500	253
p-Chinon	14,4	453	323
b) π -Base = Durol ²³⁾			
Tetracyanäthylen	54,2	480	2075
Tricyanvinylchlorid	8,9	410	1300
Tricyanäthylen	6,6	365	2200

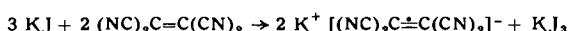
*) Das λ_{\max} des Pyren-Maleinsäureanhydrid-Komplexes überlappt die Absorption des Pyrens selbst. Die Absorption bei 450 m μ wurde daher willkürlich für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K für diesen Komplex gewählt.

Tabelle 1. Vergleich der π -Säurestärken in CH₂Cl₂ bei 22 °C

größten Werte wurden mit Tetracyanäthylen erhalten, woraus geschlossen wurde, daß es die größte Elektronenaffinität besitzt und dementsprechend die stärkste dieser π -Säuren ist. Dieser Schluß wird durch die hohe Bildungswärme dieser Komplexe bestätigt (z. B. 5,07 kcal/Mol mit Durol).

Unter günstigen Bedingungen können diese Komplexe isoliert werden, wie Cram und Bauer⁹⁾ an Hand der p-Cyclophane gezeigt haben. Infolge seiner Fähigkeit, farbige Komplexe zu bilden, ist Tetracyanäthylen ein praktisches Tüpfelreagens in der Papierchromatographie aromatischer Verbindungen¹⁰⁾.

Stoffe wie Kalium, Nickelcarbonyl oder Jodid-Ionen, welche leichter als aromatische Kohlenwasserstoffe ein Elektron abgeben, übertragen ein Elektron vollständig an Tetracyanäthylen unter Bildung des Tetracyanäthylen-Anion-Radikals¹¹⁾. Kaliumjodid ist für diesen Zweck besonders geeignet. Löst man Kaliumjodid in einer Acetonitril-Lösung von Tetracyanäthylen, so fällt das Kaliumsalz des Anion-Radikals in Form bronzefarbener Kristalle aus.



Das Anion-Radikal ist im festen Zustand ziemlich beständig. Seine Lösung weist ein elektronen-paramagnetisches Resonanzspektrum mit 9 Linien auf; die Intensitätsverhältnisse sind so, wie man sie von vier gleichwertigen ¹⁴N-Kernen erwarten würde¹²⁾.

4. Additionsreaktionen

Tetracyanäthylen geht zwei Reaktionstypen ein, nämlich Addition an die Doppelbindung und Substitution einer Cyangruppe. Wahrscheinlich haben diese zwei Reaktionstypen im Hinblick auf den Mechanismus viel gemeinsam. Der erste Schritt besteht in jedem Fall aus dem Angriff eines nucleophilen Stoffes auf die elektronenarme Äthylen-Doppelbindung unter Bildung einer geladenen Zwischenstufe. Zwei Wege stehen dieser Zwischenstufe dann offen: Im Falle einer Additionsreaktion lagert sich eine positiv geladene Spezies an den negativ geladenen Kohlenstoff unter Bildung eines Tetracyanäthan-Derivates an.

^{8a)} R. E. Merrifield u. W. D. Phillips, J. Amer. chem. Soc. 80, 2778 [1958].

⁹⁾ D. J. Cram u. R. H. Bauer, ebenda 81, 5971 [1959].

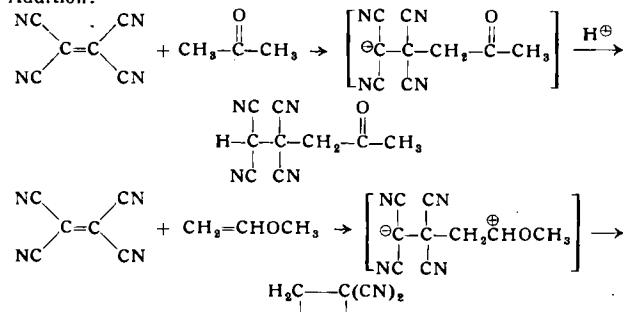
¹⁰⁾ D. S. Tarbell u. T. Huang, J. org. Chemistry 24, 887 [1959].

¹¹⁾ O. W. Webster, W. Mahler u. R. E. Benson, J. org. Chemistry 25, 1470 [1960].

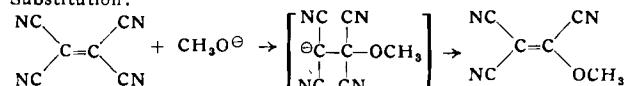
¹²⁾ W. D. Phillips, J. C. Rowell u. S. I. Weissman, J. chem. Physics 33, 626 [1960].

Bei der Substitution gibt diese Zwischenstufe ein Cyanid-Ion ab, und es bildet sich eine Tricyanvinyl-Verbindung.

Addition:



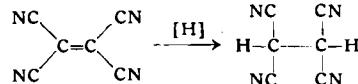
Substitution:



Zu den Verbindungen, die sich leicht an Tetracyanäthylen anlagern, gehören Wasserstoff, 1,3-Diene, elektronenreiche Monoolefine, Ketone, schweflige Säure und Di-azomethan.

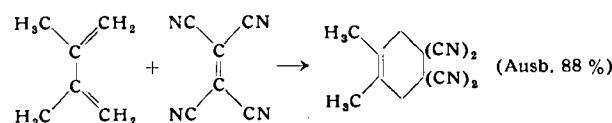
a) Wasserstoff¹³⁾

Durch katalytische Hydrierung geht Tetracyanäthylen in Tetracyanäthan über. Diese Reduktion findet auch mit Jodwasserstoff oder Mercaptanen statt. Die beste Laboratoriumsmethode ist jedoch die Reduktion mit Mercaptoessigsäure.

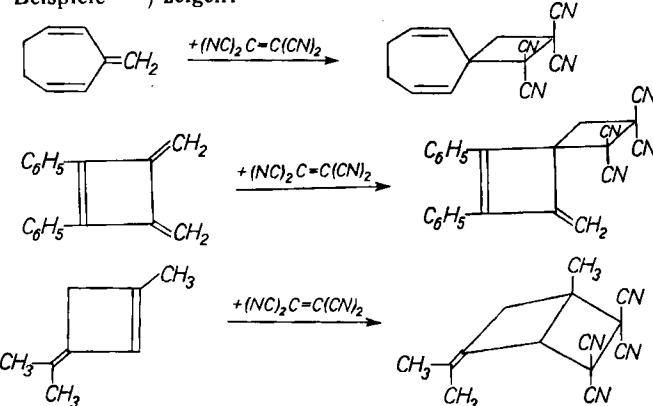


b) 1,3-Diene

Tetracyanäthylen ist eine der aktivsten dienophilen Verbindungen für die Diels-Alder-Reaktion¹³⁾. Es reagiert mit vielen Dienen bei Zimmertemperatur rasch und in guter Ausbeute.



Manche 1,3-Diene können keine Diels-Alder-Reaktion eingehen, weil die Addukte die Bredtsche Regel verletzen würden oder in anderer Weise zu gespannt wären. Diese Diene können mit Tetracyanäthylen unter Bildung von Tetracyan-cyclobutanen reagieren, wie die folgenden Beispiele¹⁴⁻¹⁶⁾ zeigen:



¹³⁾ W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little u. C. G. Krespan, J. Amer. chem. Soc. 80, 2783 [1958].

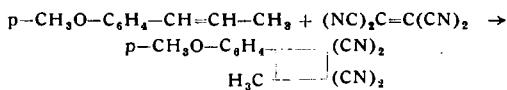
¹⁴⁾ D. S. Matteson, J. J. Drysdale u. W. H. Sharkey, ebenda 82, 2853 [1960].

¹⁵⁾ A. T. Blomquist u. Y. C. Meinwald, ebenda 81, 667 [1959].

¹⁶⁾ J. K. Williams, ebenda 81, 4013 [1959].

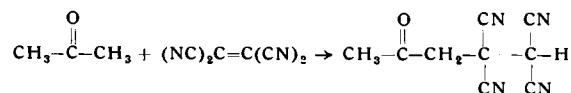
c) Elektronenreiche Monoolefine

Tetracyanäthylen bildet Cyclobutane nicht nur mit gewissen 1,3-Dienen, sondern auch mit elektronenreichen Monoolefinen wie Vinyläthern, Vinylsulfiden, N-Vinylamiden und p-Alkoxystyrolen¹⁷⁾. Die Addition verläuft bei Zimmertemperatur rasch und in guter Ausbeute. Die milden Reaktionsbedingungen unterscheiden die Cycloalkylierungen mit Tetracyanäthylen von denen mit Fluorolefinen und Allenen¹⁸⁾, welche i. allg. Temperaturen von 100 bis 200 °C benötigen. Dieser Befund kann auf einem Unterschied im Reaktionsmechanismus beruhen. Möglicherweise besitzen Cycloalkylierungen mit Tetracyanäthylen ionicen Charakter, während die anderen Cycloalkylierungen radikalischen Charakter besitzen.

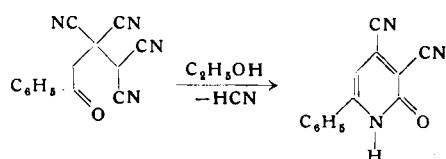


d) Keton-Addukte¹⁹⁾

Ketone mit α -Wasserstoffatomen lagern sich unter dem Einfluß von Bortrifluorid oder molekularem Silber glatt an Tetracyanäthylen an. Bei Benutzung von Bortrifluorid als Katalysator verläuft die Anlagerung wahrscheinlich über

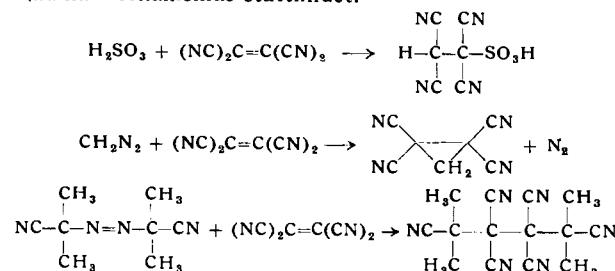


einen electrophilen Angriff des Tetracyanäthylen auf das Enol des Ketons. Die Addukte sind sauer; beim Erwärmen in Äthanol werden sie in Pyridone umgewandelt¹⁹⁾.



e) Andere Anlagerungsreaktionen

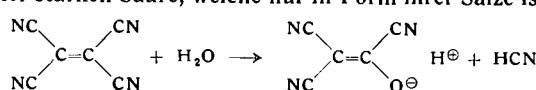
Tetracyanäthylen addiert schweflige Säure¹³⁾, Diazomethan²⁰⁾ und Azodiisobutyronitril¹³⁾. Die letztere Reaktion unterscheidet sich von den meisten anderen Umsetzungen des Tetracyanäthylens dadurch, daß sie mittels eines Radikalmechanismus stattfindet.



5. Verdrängung der Nitrilgruppen

a) Durch die Hydroxylgruppe²¹⁾

Die Hydrolyse des Tetracyanäthylens unter neutralen oder leicht sauren Bedingungen führt zum Tricyanäthenol, einer starken Säure, welche nur in Form ihrer Salze isoliert



¹⁷⁾ J. K. Williams, D. W. Wiley u. B. C. McKusick, unveröffentl.

¹⁸⁾ E. Vogel, Angew. Chem. 72, 4 [1960].

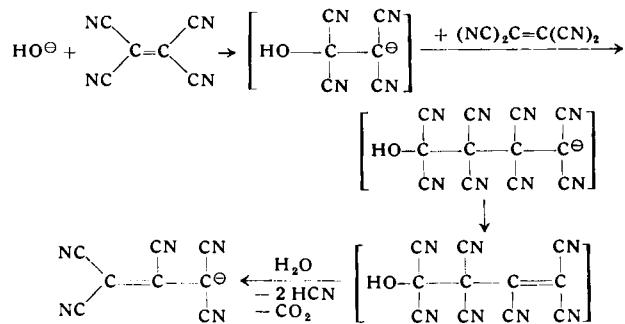
¹⁹⁾ C. L. Dickinson, J. Amer. chem. Soc. 82, 4367 [1960].

²⁰⁾ R. M. Scribner, G. N. Sausen u. W. W. Prichard, J. org. Chemistry 25, 1440 [1960].

²¹⁾ W. J. Middleton, E. L. Little, D. D. Coffman u. V. A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. 80, 2795 [1958].

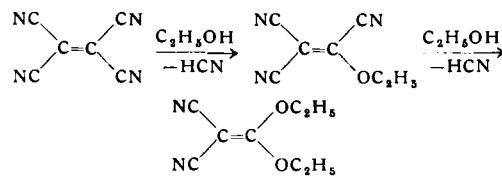
²²⁾ C. L. Dickinson, D. W. Wiley u. B. C. McKusick, ebenda 82, 6132 [1960].

werden kann. Die alkalische Hydrolyse liefert hauptsächlich Pentacyanpropylen, eine ebenfalls sehr starke Säure, deren Bildung vielleicht folgendermaßen verläuft^{21, 22)}:

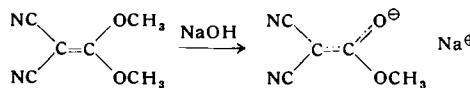


b) Durch Alkoxygruppen

Beim Erwärmen von Tetracyanäthylen mit Alkohol in Gegenwart einer schwachen Base wie Harnstoff werden eine²²⁾ oder zwei²³⁾ Cyangruppen durch Alkoxygruppen

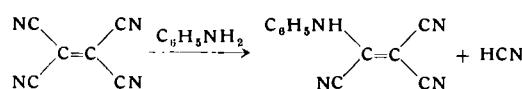


substituiert. Werden zwei Cyangruppen ersetzt, so entstehen Dicyan-ketenacetale. Dies wurde durch basische Hydrolyse der Dimethoxyverbindung, welche das Natriumsalz des Dicyanessigsäure-methylesters gab, bewiesen.

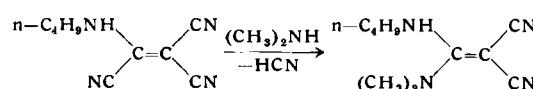


c) Durch Aminogruppen²⁴⁾

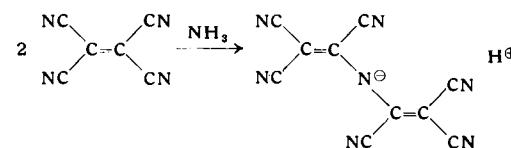
Tetracyanäthylen reagiert leicht mit primären oder sekundären aliphatischen sowie den meisten primären aromatischen Aminen unter Bildung von N-Tricyan-vinylaminen.



Unter verschärften Bedingungen kann eine zweite Cyangruppe durch eine Aminogruppe verdrängt werden.



Ammoniak unterscheidet sich von diesen Aminen dadurch, daß es mit zwei Molekülen Tetracyanäthylen reagiert, wobei 1,1,2,4,5,5-Hexacyan-3-aza-pentadien, eine starke Säure, gebildet wird²¹⁾.



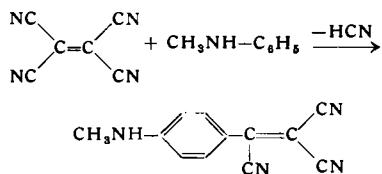
d) Durch stark nucleophile Arylgruppen²⁴⁾

Im Gegensatz zu aliphatischen sekundären Aminen wird N-Methylanilin durch Tetracyanäthylen nicht am Stickstoff tricyanvinyliert; die Tricyanvinylierung findet statt dessen in der para-Stellung statt. Die meisten sekun-

²³⁾ W. J. Middleton, ebenda 80, 2788 [1958].

²⁴⁾ B. C. McKusick, R. E. Heckert, T. L. Cairns, D. D. Coffman u. H. F. Mower, ebenda 80, 2806 [1958].

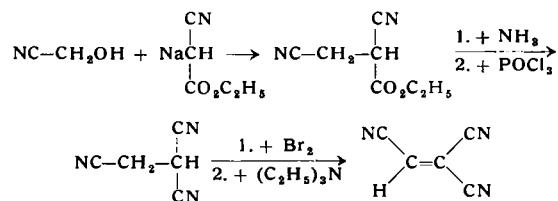
dären und tertiären aromatischen Amine verhalten sich ebenso. Die so gebildeten para-Tricyanvinylamine sind tief farbige Stoffe, welche hydrophobe Fasern, wie Polyacrylnitril oder Polyäthylenterephthalat, brilliant orangefarben, rot oder blau färben.



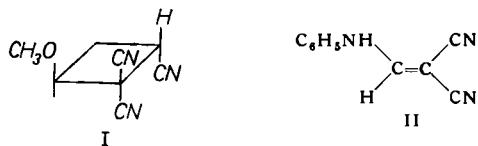
Im allgemeinen scheint es, daß eine aromatische Verbindung, welche genügend nucleophil ist, um eine Azoverbindung mit Phenylazoniumchlorid zu bilden, auch eine Tricyanvinyl-Verbindung mit Tetracyanäthylen zu bilden vermag²⁵⁾. Unter den aromatischen Verbindungen, welche tricyanvinyliert wurden, befinden sich Phenanthren²⁶⁾, 2,6-Dimethylphenol²⁶⁾, Pyrrol²⁶⁾, Indol²⁶⁾, 1,2-Dimethylindol²⁷⁾, Pyrrocolin²⁵⁾, 2-Methylfuran²⁵⁾, Azulen^{25, 28)} sowie eine Anzahl von Phenylhydrazonen²⁵⁾.

III. Tricyanäthylen²²⁾

Tricyanäthylen, Fp 42 °C, wurde ausgehend von Cyanessigsäureäthylester in fünf Stufen dargestellt.

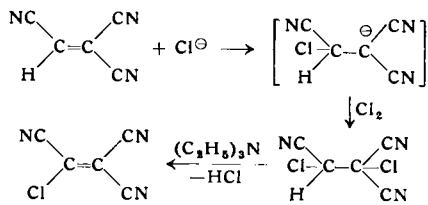


Tricyanäthylen ist dem Tetracyanäthylen in chemischer Hinsicht sehr ähnlich. So geht es z. B. die *Diels-Alder*-Reaktion ein, bildet mit Methylvinyläther ein Tricyan-cyclobutan (I), lagert unter dem Einfluß von Bortrifluorid Aceton an und kondensiert mit Anilin unter Bildung von N-(2.2-Dicyanvinyl)-anilin (II). Im allgemeinen reagiert es jedoch langsamer als Tetracyanäthylen und vermag manchmal nicht auf die gleiche Art wie Tetracyanäthylen zu reagieren. So gab z. B. die Reaktion des Tricyanäthylen unter den milden Bedingungen, unter denen Tetracyanäthylen mit N,N-Dimethylanilin zum p-Tricyanvinyl-N,N-dimethylanilin kondensiert, nicht das entsprechende p-2.2-Dicyanvinyl-Derivat.



Die Addition von Chlor an Tricyanäthylen steht in bemerkenswertem Gegensatz zur Chlorierung der meisten Olefin-Verbindungen. Der primäre Angriff auf die Doppelbindung scheint durch Cl^- unter Bildung eines Carbanions, nicht durch Cl_2 unter Bildung eines Kations, stattzufinden. Licht oder saure Katalysatoren veranlassen in Methylenchlorid keine Addition von Chlor an Tricyanäthylen; eine Spur Tetramethylammoniumchlorid bewirkt dagegen eine schnelle exotherme Chlorierung. Triäthylamin

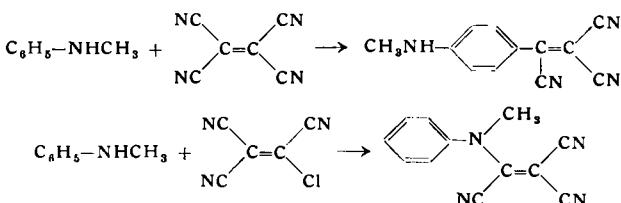
spaltet leicht Chlorwasserstoff aus dem gebildeten Dichlortricyanäthylen ab, wobei Tricyanvinylchlorid entsteht.



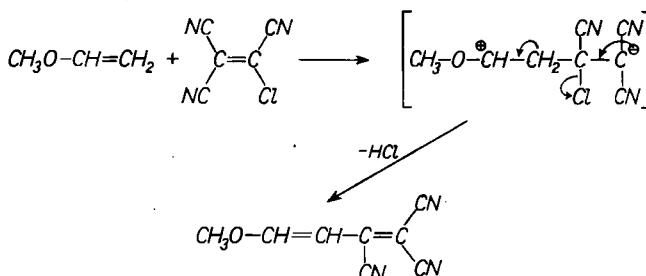
Spektroskopische Messungen an π -Komplexen des Tricyanäthylens in Durol (Tabelle 1) und Toluol zeigen, daß es ebenfalls eine starke π -Säure ist, wenn auch schwächer als Tetracyanäthylen.

IV. Tricyanvinylchlorid²²⁾

Tricyanvinylchlorid, Fp 71–73 °C, kann nach der oben beschriebenen Methode aus Tricyanäthylen dargestellt werden. Obgleich eine schwächere Säure als Tetracyanäthylen (Tabelle 1), ist es doch eine starke π -Säure. So bildet es *Diels-Alder*-Addukte mit Dienen, obwohl seine Reaktivität gering ist. Wie Tetracyanäthylen kondensiert es mit Aminen, Alkoholen und anderen nucleophilen Verbindungen unter Bildung von Tricyanvinyl-Derivaten, wobei es aber in diesem Falle viel schneller als Tetracyanäthylen reagiert, vermutlich deshalb, weil das Chlorid-Ion das Molekül besser als das Cyanid-Ion verlassen kann. So kondensiert Tricyanvinylchlorid nicht nur schneller als Tetracyanäthylen, sondern die Kondensation nimmt manchmal einen unterschiedlichen Verlauf. Während Tetracyanäthylen N-Methyl-anilin in para-Stellung tricyanvinyliert, findet die Tricyanvinylierung durch Tricyanvinylchlorid ausschließlich am Stickstoff statt.



Während Tetracyanäthylen sich ferner an Vinyläther und andere elektronenreiche Olefine anlagert, kondensiert Tricyanvinylchlorid mit diesen Verbindungen zu Tricyanbutadienen¹⁷⁾. Vermutlich verläuft die Reaktion über eine geladene Zwischenstufe, bei welcher die Eliminierung von Chlorwasserstoff gegenüber einem Ringschluß zu einem Cyclobutan weitaus begünstigt ist.

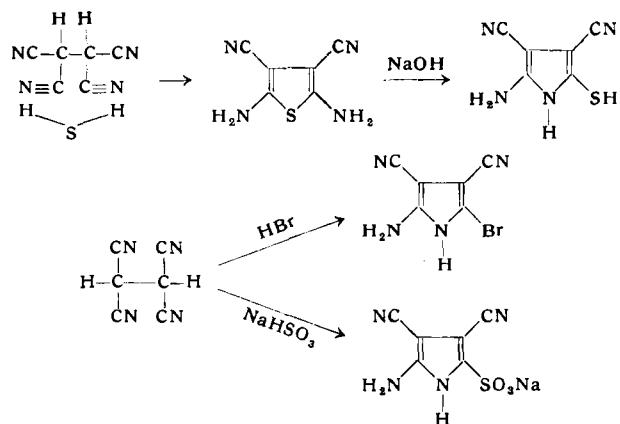


V. Tetracyanäthan^{13, 29)}

Tetracyanäthan, das durch Reduktion von Tetracyanäthylen hergestellt wurde, ist eine sublimierbare, feste Verbindung, F_p 165–170 °C. Es ist eine Säure vom $pK_A = 3,6$. Von den chemischen Reaktionen ist die leichte Addition von Verbindungen wie H_2S , HBr und $NaHSO_3$ zu hoch-

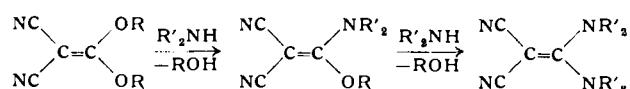
²⁵⁾ *J. R. Roland* u. *B. C. McKusick*, ebenda, im Druck.
²⁶⁾ *G. N. Sausen*, *V. A. Engelhardt* u. *W. J. Middleton*, ebenda 80, 2815 [1958].
²⁷⁾ *W. E. Noland*, *W. C. Kuryla* u. *R. F. Lange*, ebenda 81, 6010 [1959].
²⁸⁾ *K. Hafner* u. *K. L. Moritz*, *Angew. Chem.* 72, 918 [1960].

substituierten heterocyclischen Verbindungen besonders interessant.

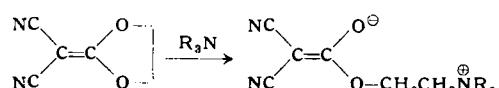


VI. Dicyan-Ketenacetale^{23,30)}

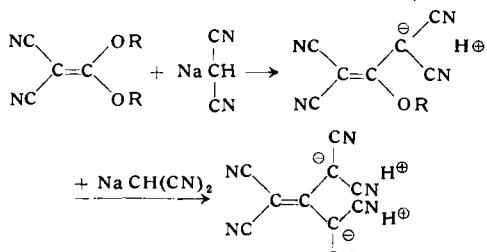
Die Dicyan-ketenacetale sind leicht durch die Reaktion von Alkoholen oder 1.2- bzw. 1.3-Glykolen mit Tetracyanäthylen darstellbar. Die Alkoxygruppen dieser Acetale werden leicht von nucleophilen Verbindungen verdrängt; auf diese Weise dienen die Acetale als Ausgangsverbindungen für hochsubstituierte Äthylene und heterocyclische Verbindungen. Eine oder zwei Alkoxygruppen lassen sich so durch Reaktion mit Ammoniak, primären oder sekundären aliphatischen Aminen durch Aminogruppen ersetzen.



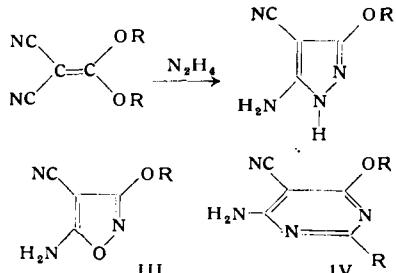
Tertiäre Amine und Alkylsulfide reagieren mit den cyclischen Acetalen unter Bildung von kristallinen inneren Salzen, die zur Charakterisierung dieser Amine und Sulfide dienen können.



Natrium-malodinitril verdrängt eine oder beide Alkoxygruppen, wobei Polycyansäuren entstehen, die in ihrer Stärke der Schwefelsäure vergleichbar sind²¹⁾.



Die Acetale kondensieren mit Hydrazinen zu Amino-cyan-pyrazolen. Ähnlich erhält man Isoxazole (III) aus Hydroxylamin und Pyrimidine (IV) aus Amidinen.



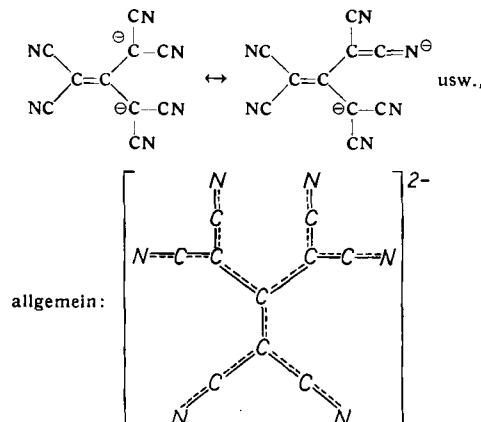
²⁰⁾ W. J. Middleton u. V. A. Engelhardt, ebenda 80, 2829 [1958].

VII. Cyankohlenstoffsäuren²¹⁾

Cyankohlenstoffsäuren sind organische Moleküle, welche eine große Anzahl von Cyangruppen enthalten und leicht in Wasserstoff-Ionen und resonanzstabilisierte Anionen dissoziieren. Typische Cyankohlenstoffsäuren sind Cyanoform⁴⁾, 1.1.3.3-Tetracyan-propen²¹⁾, 1.1.2.3.3-Pentacyan-propen²¹⁾, 2-Chlor-1.1.3.3-tetracyan-propen²¹⁾, 1.1.5.5-Tetracyan-pentadien²²⁾, 1.1.2.6.7.7-Hexacyan-heptatrien¹⁷⁾, 2-Dicyanmethylen-1.1.3.3-tetracyan-propen²¹⁾ und 1.1.2.4.5.5-Hexacyan-3-aza-pentadien²¹⁾. Viele dieser Säuren sind in ihrer Stärke mit Mineralsäuren vergleichbar und dissoziieren in Wasser vollständig. Normalerweise können sie nur als Salze mit Metall- oder Ammonium-Ionen isoliert werden.

Viele Cyankohlenstoffsäuren können ausgehend von Tetracyanäthylen dargestellt werden. In dieser Arbeit wurde bereits die Synthese von 1.1.2.3.3-Pentacyan-propen (durch basische Hydrolyse von Tetracyanäthylen), von 1.1.2.4.5.5-Hexacyan-3-aza-pentadien (durch Ammonolyse von Tetracyanäthylen) und von 2-Dicyanmethylen-1.1.3.3-tetracyan-propen (durch Kondensation von Dicyan-ketenacetalen mit Natrium-malodinitril) beschrieben.

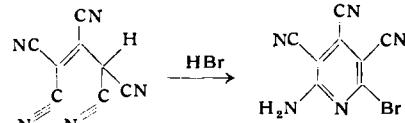
Die Anionen der Cyankohlenstoffsäuren können als Hybride zahlreicher nahezu gleichwertiger Resonanzstrukturen betrachtet werden⁷⁾. Für 2-Dicyanmethylen-1.1.3.3-tetracyan-propen etwa kann man 27 Resonanzformeln aufstellen, von denen nachstehend zwei ange- schrieben sind. Wegen der großen Zahl von Resonanz-



formeln sind die Cyankohlenstoff-Anionen ungewöhnlich stabil. Die außergewöhnliche Säurestärke der Cyankohlenstoffsäuren ist auf die Stabilität ihrer Anionen und auf die Tatsache zurückzuführen, daß ähnliche Resonanzstabilisierungen im nicht dissozierten Zustand unmöglich sind. Ferner ist die negative Ladung derart über das gesamte Anion verteilt, daß kein einzelner Punkt eine starke Anziehung auf ein Proton ausüben kann.

Einige Cyankohlenstoff-Anionen sind tief farbig. So sind z. B. die Salze des 1.1.2.6.7.7-Hexacyan-heptatriens¹⁷⁾ tief blau, $\epsilon = 165000$ bei $635 \text{ m}\mu$.

Die meisten Cyankohlenstoffsäuren, die sich vom 1.3-Dicyan-propen ableiten, können durch Halogenwasserstoffe leicht zu Pyridinen cyclisiert werden²³⁾.



²¹⁾ Y. Urushibara, Bull. chem. Soc. Japan 2, 278 [1927] (C. A. 22, 579 [1928]).

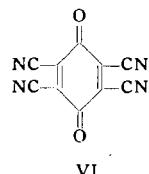
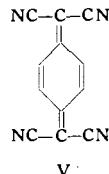
²²⁾ M. Strell, W. B. Braunbruck, W. F. Fuehler u. O. Huber, Liebigs Ann. Chem. 587, 177 [1954].

²³⁾ E. L. Little jr., W. J. Middleton, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt u. G. N. Sausen, J. Amer. chem. Soc. 80, 2832 [1958].

Ergänzungen bei der Korrektur:

Nach Fertigstellung dieser Arbeit sind zwei wichtige Entwicklungen mitgeteilt worden.

7,7,8,8-Tetracyan-chinodimethan (V) wurde dargestellt; durch Aufnahme eines Elektrons bildet es leicht ein stabiles Anion-Radikal. Gewisse Salze dieses Anion-Radikals übertreffen in ihrer



elektrischen Leitfähigkeit alle bis jetzt gemessenen organischen Verbindungen³⁴⁾.

Wallenfels und Bachmann³⁵⁾ haben Tetracyanochinon (VI) dargestellt. Dieses ist eine sehr starke π -Säure und ein derart starkes Oxydationsmittel, daß es rasch durch Alkohol, Tetralin und sogar Wasser zum Hydrochinon reduziert wird.

Übersetzt von Dr. J. Diekmann,

E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington
Eingegangen am 14. November 1960, Ergänzungen am 20. März 1961

[A 125]

³⁴⁾ D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson u. W. E. Mochel, ebenda 82, 6408 [1960]; R. G. Kepler, P. E. Bierstedt u. R. E. Merrifield, Phys. Rev. Letters 5, 503 [1960].

³⁵⁾ K. Wallenfels u. G. Bachmann, Angew. Chem. 73, 142 [1961].

Analytisch-technische Untersuchungen

Präparative Gaschromatographie*)

Von Dozent Dr. ERNST BAYER**), Dr. K. P. HUPE und Dipl.-Chem. H. G. WITSCH

Institut für organische Chemie der T.H. Karlsruhe

Die Anwendung der präparativen Gaschromatographie wird diskutiert. Die Trennwirksamkeit und die Belastbarkeit der präparativen Säulen werden angegeben und einige Trennbeispiele, u. a. die Trennung isomerer Zuckeräther, angeführt. Mit den beschriebenen Gaschromatographen ist es möglich, in einem 10 bis 60 min dauernden Trennvorgang bis zu 50 g, in Extremfällen bis 200 g, eines Gemisches verdampfbarer Substanzen zu trennen.

Die Trennung von Flüssigkeiten wird heute weitgehend beherrscht, wenn es sich um kleine Mengen für analytische Aufgaben oder um große Mengen für technische Zwecke handelt. Zwischen diesen Extremen liegt ein Gebiet, bei dem es gilt, Gemischmengen zwischen 0,1 und 1000 g in absolut reine Bestandteile zu zerlegen, etwa bei der Herstellung von Testsubstanzen, im Forschungslaboratorium in der pharmazeutischen Industrie, der Parfümindustrie usw.

Von den Destillationsmethoden, welche für den genannten Bereich empfohlen werden¹⁾, dürften die Drehbandkolonnen²⁾ am günstigsten sein. Die Fraktionen sind relativ klein und die Ausbeuten an Reinsubstanz groß. Allerdings sind bei kritischen Trennungen lange Destillationszeiten erforderlich. So ist z. B. bei 30 Trennstufen eine Destillatabnahme von nur einem Tropfen/Minute möglich²⁾. Die für engsiedende Zwei- oder Dreikomponentengemische benutzte azeotrope und extraktive Destillation³⁾ hat sich im Labormaßstab kaum eingeführt.

Zur präparativen Trennung bietet sich nun auch die Gaschromatographie⁴⁾ an; schon vor 20 Jahren hat Hesse⁵⁾ mit einer der heutigen Gaschromatographie ähnlichen Anordnung einige präparative Trennungen erzielt. Gegenüber den destillativen Trennmethoden hat eine präparative Gaschromatographie den Vorteil, daß vor der eigentlichen Trennung die experimentellen Bedingungen mittels der analytischen Gaschromatographie genau festgelegt werden können, wozu nur geringe Substanzmengen erforderlich sind.

Trennwirksamkeit von Säulen größerem Durchmessers

Einer Anwendung der Gaschromatographie im präparativen Bereich schienen anfänglich grundsätzliche Bedenken sowie experimentelle Befunde und theoretische Überlegungen entgegenzustehen.

Zu den grundsätzlichen Bedenken zählt, daß die Gaschromatographie in der experimentellen Ausführung der Elutionstechnik⁶⁾ ein diskontinuierlicher Prozeß ist. Man kann immer nur eine bestimmte, durch Geometrie der Säule und Art der Säulenfüllung vorgegebene Menge Substanz in einem Arbeitsgang auftrennen. Nun wird aber auch bei den beschriebenen Labordestillationsmethoden das Ausgangsgemisch portionsweise eingesetzt. Da eine gaschromatographische Trennung sehr schnell, innerhalb z. B. 2 bis 60 min, abläuft, kann man eine beliebige Anzahl dieser Einzelschritte aufeinanderfolgen lassen. Diese Wiederholung des Trennprozesses kann mit modernen apparativen Hilfsmitteln so programmiert und gesteuert werden, daß vom apparativen Standpunkt her doch eine automatische, kontinuierlich auftrennende Anlage erhalten wird. Dies wurde erstmals durch Heilbronner, Kovats und Simon⁷⁾ gezeigt, die durch Wiederholung der Trennung von mg-Mengen auch an analytischen Säulen g-Mengen getrennter Substanzen erhielten.

Um noch größere Mengen trennen zu können, ist vor allem die Vergrößerung des Querschnittes der analytischen Säule notwendig. Bevor wir unsere Experimente aufnahmen, glaubte man, daß einer Querschnittsvergrößerung Grenzen gesetzt sind. So hatten Carle und Johns⁸⁾ mitgeteilt, daß Säulen mit Durchmessern über 1,5 cm gegenüber analytischen Säulen (0,4–1 cm Ø) wesentlich geringere Trennwirksamkeiten aufweisen würden und somit eine

*) III. Mitteilung; II. Mitteilung Z. analyt. Chem., im Druck.
**) Teilweise vorgetragen auf dem III. Intern. Symposium über Gaschromatographie in Edinburgh, Juni 1960 (ref. in R. P. W. Scott: Gas Chromatography 1960, Butterworths Scientific Publ., London 1960, S. 236) und bei der Tagung der GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie, München, Okt. 1960 (ref. Angew. Chem. 73, 145 [1961]).

¹⁾ Vgl. z. B. E. Krell: Handbuch der Laboratoriumsdestillation, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1958.

²⁾ H. Koch, F. Hilberath u. F. Weinrotter, Chem. Fabrik 14, 387 [1941].

³⁾ Vgl.¹⁾, S. 269 ff.

⁴⁾ Zusammenfassung der Methode in: a) E. Bayer: Gaschromatographie, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959; b) R. Kaiser: Gas-Chromatographie, Geest u. Portig, Leipzig 1960; c) A. I. M. Keulemans: Gaschromatographie, Verlag Chemie, Weinheim-Bergstr. 1959.

⁵⁾ G. Hesse u. B. Tschachotin, Naturwissenschaften 30, 387 [1942].

⁶⁾ Vgl.⁴⁾, S. 5 ff.

⁷⁾ E. Heilbronner, E. Kovats u. W. Simon, Helv. chim. Acta 40, 2410 [1957].

⁸⁾ D. W. Carle u. T. Johns, ISA Proceedings; Nat. Symposium on Instrumental Analysis, May 1958.