

Die Existenz von Tricyanomethan

Theresa Soltner, Jonas Häusler und Andreas J. Kornath*

Professor Rolf Minkwitz zum 75. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Umsetzung von Calciumtricyanomethanid mit Fluorwasserstoff führt zur Bildung von Tricyanomethan und $\text{Ca}(\text{HF}_2)_2$. Tricyanomethan ist bis zu einer Temperatur von -40°C beständig. Es wurde mittels Infrarot-, Raman- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Schwingungsspektren sind mit den quantenchemisch berechneten Frequenzen auf PBE1PBE/6-311G(3df,3dp)-Niveau verglichen und bestätigen die erwartete C_{3v} -Symmetrie des Moleküls mit regulären C-H- (109.8 pm), C-C- (146.7 pm) und $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungen (114.7 pm).

Tricyanomethan (Cyanofom) (**1**) ist ein Lehrbuchbeispiel für eine der stärksten organischen Säuren ($\text{p}K_{\text{a}} = -5.1$ in Wasser). Bisher konnte das Molekül jedoch lediglich mittels Mikrowellenspektroskopie in der Gasphase bei sehr niedrigen Drücken identifiziert werden. Bereits vor über 100 Jahren versuchte Schmidtmann erstmals **1** aus den Salzen der korrespondierenden Base $(\text{NC})_3\text{C}^-$ und Schwefelsäure herzustellen.^[4] Seitdem wurde über zahlreiche weitere Synthesversuche berichtet, die jedoch allesamt fehlschlagen. Dunitz et al. arbeiteten intensiv an diesem Thema und wiederholten die meisten dieser Versuche.^[5] Es wurde angenommen, dass die korrespondierende Säure des Tricyanomethanids das Tautomer Dicyanetenimin (**2**) ist (Abbildung 1).

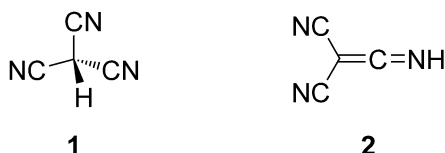
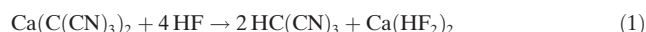


Abbildung 1. Tautomere von Cyanofom.

Quantenchemische Berechnungen zeigen, dass **1** um 7.4 kJ mol^{-1} stabiler als **2** ist.^[6] Dennoch können sich die Stabilitäten in der kondensierten Phase aufgrund starker Wasserstoffbrücken umkehren. Mit dem Auftreten von **2** ließe sich demnach die außerordentliche Reaktivität von Cyanofom erklären. Die erfolglosen Synthesversuche motivierten uns, einen anderen Weg der Synthese einzuschlagen und durch Umsetzung von $\text{Ca}(\text{C}(\text{CN})_3)_2$ mit Fluorwasserstoff

bei niedrigen Temperaturen eine Isolierung von **1** bzw. **2** zu erreichen.

$\text{Ca}(\text{C}(\text{CN})_3)_2$ löst sich in Fluorwasserstoff bei -50°C unter Bildung einer farblosen homogenen Lösung. Die NMR-Spektren geben einen ersten Hinweis auf die Bildung von **1** gemäß Gleichung (1).



Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 106.1 ppm, typisch für Cyanid-Gruppen, sowie ein Dublett bei 16.9 ppm, das auf die Kopplung mit dem Proton ($^1J(\text{C},\text{H}) = 147\text{ Hz}$) zurückzuführen ist. Dem Singulett im ^1H -NMR-Spektrum bei 5.79 ppm kann das saure Proton zugeordnet werden und ein breites Signal im ^{14}N -NMR-Spektrum bei -127.1 ppm den Cyanid-Gruppen. Zudem wird durch das charakteristische Signal bei -150 ppm im ^{19}F -NMR-Spektrum die Bildung von HF_2^- bestätigt.^[7]

Des Weiteren kann die Entstehung von **1** durch Schwingungsspektren des farblosen $\text{1/Ca}(\text{HF}_2)_2$ -Gemisches, das durch Entfernung von HF bei -78°C erhalten wird, belegt werden. Die experimentellen Raman-Frequenzen von **1** und die des deuterierten $\text{DC}(\text{CN})_3$ (**1a**) sowie die quantenchemisch berechneten Frequenzen sind in Tabelle 1 zusammengefasst und zugeordnet. Die Raman-Spektren sind in Abbildung 2 aufgeführt.

Für die Zuordnung der Schwingungsmoden von **1** wurde entsprechend den quantenchemischen Berechnungen eine C_{3v} -Symmetrie angenommen. Demzufolge sollte das Molekül 18 Grundschnwingungen ($\Gamma_{\text{vib}}(C_{3v}) = 5A_1 + A_2 + 6E$) aufwei-

Tabelle 1: Beobachtete und berechnete Raman-Frequenzen [cm^{-1}] von $\text{HC}(\text{CN})_3$ (**1**) und $\text{DC}(\text{CN})_3$ (**1a**) bei -196°C .

$\text{HC}(\text{CN})_3$ (1)		$\text{DC}(\text{CN})_3$ (1a)		Zuordnung X = H, D
Raman	Berechnet ^[a]	Raman	Berechnet ^[a]	
2885 (38)	2922 (57)	2126 (66)	2145 (30)	$\nu(\text{CX})$ (A_1)
2287 (100)	2316 (100)	2286(100)	2316 (100)	$\nu_s(\text{CN})$ (A_1)
2259(7)	2310 (40)	2319 (13)	2310 (42)	$\nu_{\text{as}}(\text{CN})$ (E)
1253 (5)	1232 (4)	849 (15)	831 (0.1)	$\delta(\text{CCX})$ (E)
1022 (7)	1002 (2)	1116 (6)	1098 (2)	$\nu_{\text{as}}(\text{CC})$ (E)
825 (24)	813 (4)	806 (27)	794 (5)	$\nu_s(\text{CC})$ (A_1)
575 (7)	559 (2)	570 (15)	559 (2)	$\delta(\text{CCC})$ (E)
567 (16)	556 (3)	561 (7)	556 (3)	$\delta(\text{CCN})$ (A_1)
347 (45)	345 (2)	339 (67)	336 (2)	$\delta(\text{CCN})$ (E)
	160 (1)		159 (1)	$\delta(\text{C}(\text{CN})_3)$ (A_1)
	126 (4)		126 (4)	$\delta(\text{C}(\text{CN})_3)$ (E)

[a] Berechnet mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.96 skaliert. Relative Raman-Aktivität in %.

[*] Dr. T. Soltner, M. Sc. J. Häusler, Prof. Dr. A. J. Kornath
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)
E-Mail: andreas.kornath@cup.uni-muenchen.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201506753> zu finden.

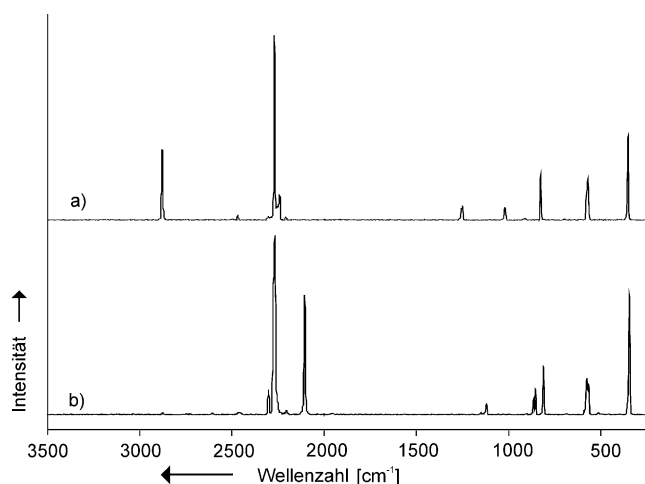


Abbildung 2. Raman-Spektren von a) $\text{HC}(\text{CN})_3$ (**1**) und b) $\text{DC}(\text{CN})_3$ (**2**).

sen, wobei die Rassen A_1 und E Raman- und Infrarot-aktiv sind, wohingegen die Rasse A_2 inaktiv in beiden spektroskopischen Methoden ist. Die Anwesenheit von $\text{Ca}(\text{HF}_2)_2$ ist hierbei unproblematisch, da nur eine Schwingung des HF_2^- -Anions ($\approx 600\text{ cm}^{-1}$) mit vergleichsweise geringer Linienintensität Raman-aktiv ist.^[8] Die C-H-, $\text{C}\equiv\text{N}$ - und C-C-Streckschwingungen von **1** treten in ihren typischen Bereichen auf und bestätigen die Struktur **1**, während die Abwesenheit von C=C- und N=N-Streckschwingungen (beide üblicherweise von hoher Raman-Intensität) das Auftreten von **2** ausschließen.^[8] Die H/D-Isotopenverschiebung von 2885 zu 2145 cm^{-1} ist zudem ein Beleg für die CH-Streckschwingung. Die experimentellen und berechneten Frequenzen in Tabelle 1 stimmen gut überein, insbesondere wenn man berücksichtigt, dass die berechneten Werte keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen einbeziehen. Die berechnete Gasphasen-Struktur von **1** auf PBE1PBE/6-311G(3df,3dp)-Niveau ist vergleichbar mit der kürzlich berichteten, auf MP2/6-311++G(2d,2p)-Niveau berechneten Struktur.^[9–12] Die Berechnung sagt reguläre C-H- (109.8 pm), C-C- (146.7 pm) und $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungen (114.7 pm) mit der erwarteten linearen C-C $\equiv\text{N}$ -Anordnung sowie einem C-C-C-Winkel von 111.4° vorher.^[13]

Die Trennung von **1** vom Nebenprodukt $\text{Ca}(\text{HF}_2)_2$ ließ sich bisher nicht realisieren, da **1** nur unter -40°C beständig und äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeit ist. Zudem sind sowohl **1** als auch $\text{Ca}(\text{HF}_2)_2$ in Fluorwasserstoff löslich. Versuche, **1** mit Diethylether bei niedrigen Temperaturen zu extrahieren, führten zu rotfarbenen Lösungen. Dies ist ein Hinweis auf die Bildung von Zersetzungsprodukten, wie bereits in den bisherigen erfolglosen Versuchen berichtet wurde.^[5] Der Dampfdruck von **1** ist unter -40°C für eine Sublimation im Hochvakuum nicht ausreichend. Die Existenz von **1** in kondensierter Form wurde erfolgreich belegt, lediglich die Aufreinigung stellt noch eine Herausforderung dar. Die erfolgreiche Synthese kann in Hinblick auf die zahlreichen berichteten Versuche insbesondere auf die niedrige Reaktionstemperatur und die Wahl von Fluorwasserstoff als Säure und Lösungsmittel zurückgeführt werden.

Experimentelles

1 mmol Calciumtricyanomethanid $\text{Ca}(\text{C}(\text{CN})_3)_2$ (220 mg), hergestellt nach Literaturvorschrift,^[14] wurde in einen Reaktor (FEP-Röhrchen) vorgelegt und ein Überschuss an Fluorwasserstoff aHF (3.00 g) bei -196°C kondensiert. Der Reaktor wurde für ca. 10 Minuten auf -50°C erwärmt, bis das $\text{Ca}(\text{C}(\text{CN})_3)_2$ vollständig gelöst wurde. Die farblose Lösung wurde anschließend mit Trockeneis auf -78°C gekühlt und der überschüssige Fluorwasserstoff im dynamischen Vakuum über Nacht entfernt. Das zurückbleibende farblose mikrokristalline Produkt (300 mg) ist eine 2:1-Mischung aus $\text{HC}(\text{CN})_3$ und $\text{Ca}(\text{HF}_2)_2$. Es zersetzt sich oberhalb von -40°C unter Farbänderung über gelb nach rot. Das deuterierte $\text{DC}(\text{CN})_3$ wurde analog unter Verwendung von DF anstelle von HF synthetisiert. ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, -45°C , TMS): $\delta = 5.79(\text{s})$ ppm. ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, -45°C , TMS): $\delta = 16.9$ (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 147\text{ Hz}$, CH), 106.1 ppm (s; CN). ^{14}N -NMR (28.9 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, -45°C , Nitromethan): $\delta = -127.1$ ppm. IR (neat, -120°C): $\tilde{\nu} = 2915$ (s), 2886 (m), 2310 (vw), 2212 (vw), 1349 (w), 1248 (vw), 1025 (s), 1006 (m), 918 (w), 829 (s), 569 cm^{-1} (vs).

Danksagung

Wir danken Prof. Jack D. Dunitz und Dr. Yi-Lin Wu für die Probe von Natriumtricyanomethanid und die hilfreiche Diskussion sowie der Ludwig-Maximilians-Universität (LMU) für die finanzielle Unterstützung.

Stichwörter: Cyanoform · Fluorwasserstoff · Quantenchemie · Schwingungsspektroskopie · Tricyanomethan

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13775–13776
Angew. Chem. **2015**, 127, 13979–13980

- [1] R. H. Boyd, *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 737–744.
- [2] E. Raamat, K. Kaupmees, G. Ovsjannikov, A. Trummel, A. Kütt, J. Saame, I. Koppel, I. Kaljurand, L. Lipping, T. Rodima, V. Pihl, I. A. Koppel, I. Leito, *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, 26, 162–170.
- [3] B. Bak, H. Scanholt, *J. Mol. Struct.* **1977**, 37, 153–156.
- [4] H. Schmidtmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, 29, 1168–1175.
- [5] D. Šišak, L. B. McCusker, A. Buckl, G. Wuitschik, Y.-L. Wu, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7224–7230.
- [6] S. S. Stoyanov, J. A. Ysenov, I. G. Binev, *Asian Chem. Lett.* **2009**, 13, 65–72.
- [7] K. O. Christe, *J. Fluorine Chem.* **1990**, 46, 339–342.
- [8] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Vol. A, Wiley, Hoboken, **2009**.
- [9] Gaussian09, revision a.02: M. J. Frisch et al., Gaussian Inc., Pittsburgh (PA, USA), **2003**.
- [10] a) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, 4, 294–301; b) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650–654; c) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639–5648; d) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [11] P. Császár, P. Pulay, *J. Mol. Struct.* **1984**, 114, 31–34.
- [12] H. Brand, J. F. Lieb, A. Schulz, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4665–4675.
- [13] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
- [14] S. Trofimenko, E. L. Little, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 217–218.

Eingegangen am 21. Juli 2015

Online veröffentlicht am 18. September 2015