

ALFRED RIECHE und PETER DIETRICH

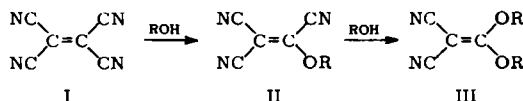
Das Tetracyanäthylenoxyd

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

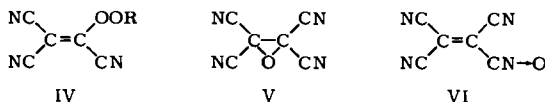
(Eingegangen am 5. Juni 1963)

Tetracyanäthylen reagiert leicht mit Wasserstoffperoxyd oder Alkylhydroperoxyden, wobei Tetracyanäthylenoxyd gebildet wird. Dieses unterliegt leicht der Hydrolyse bzw. Aminolyse. Bei der Reaktion mit Pyridin und seinen Derivaten kommt es zur Bildung von Pyridiniumbetainen.

Das in den letzten Jahren viel untersuchte Tetracyanäthylen (I) zeigt neben Anlagerungsreaktionen an ungesättigte Systeme auch Reaktionen, bei denen Cyangruppen substituiert werden¹⁾. Beispielsweise erfolgt mit Alkoholen Austausch von ein²⁾ oder zwei³⁾ Cyangruppen gegen Alkoxy!:



Uns interessierte, ob Wasserstoffperoxyd oder Alkylhydroperoxyde analog reagieren würden, da man so möglicherweise zu Peroxyden gelangen könnte, die die Peroxydgruppe an einer C—C-Doppelbindung tragen. Solche ungesättigten Peroxyde (IV) sind noch nicht bekannt.



Beim Vereinigen ätherischer Lösungen von Wasserstoffperoxyd und von Tetracyanäthylen bildete sich quantitativ eine Verbindung, die sich vom Ausgangsmaterial durch den Mehrbesitz eines Sauerstoffatoms unterschied. Zur Diskussion standen die Epoxydformel V und die Nitriloxylformel VI.

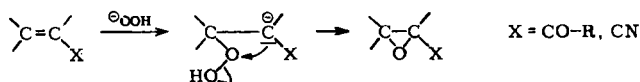
Ein zu Vergleichszwecken aufgenommenes IR-Spektrum des Benzonitriloxyls zeigte im Dreifachbindungsbereich drei Banden bei 2300, 2350 und 2370/cm. Offensichtlich absorbiert neben der Dreifachbindung auch das „allenartige“ C—N—O-System im gleichen Bereich. Unsere Verbindung gab dagegen in Chloroform nur eine Bande bei 2275/cm, was auf das Vorliegen von gleichwertigen Nitrilgruppen hinweist, wie sie Formel V verlangt.

¹⁾ T. L. CAIRNS und B. C. MCKUSICK, *Angew. Chem.* **73**, 520 [1961].

²⁾ C. L. DICKINSON, D. W. WILEY und B. C. MCKUSICK, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 2795 [1958].

³⁾ W. J. MIDDLETON und V. A. ENGELHARDT, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 2788 [1958].

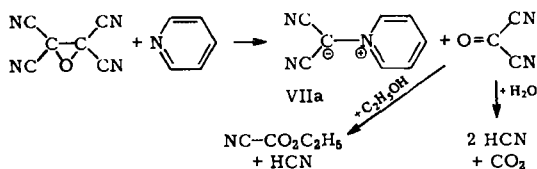
Auch die Bildungsweise deutet auf das Vorliegen des Epoxyds V. Die Epoxydierung elektronenarmer Olefine erfolgt durch nucleophilen Angriff des Hydroperoxyanions und anschließenden Angriff des Carbeniat-Kohlenstoffs auf die Peroxydgruppe:



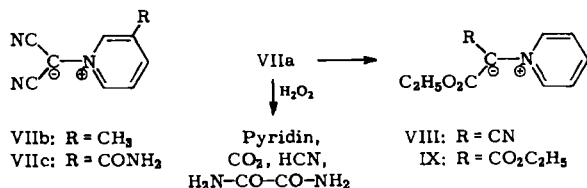
Sowohl der Angriff des Hydroperoxyds als auch die Bildung des Carbeniat-Kohlenstoffs werden bei wachsender Zahl von elektronenanziehenden Substituenten erleichtert.

Ebenso wie andere elektronenarme Epoxyde⁴⁾ setzt V aus sauren Jodidlösungen zwei Äquivv. Jod frei. V kann unzersetzt sublimiert werden. Bei schnellem Erhitzen erfolgt jedoch Verpuffung. Durch Einwirkung von Wasser entsteht schon bei Raumtemperatur ein schwarzes Produkt, dessen IR-Absorption und Elementarzusammensetzung auf polymere Blausäure^{5,6)} deuten.

Kristalline Umsetzungsprodukte erhielten wir bei der Einwirkung von Pyridinbasen auf das Tetracyanäthylenoxyd. Vermischte man beispielsweise eine ätherische Lösung von V mit 1 Äquiv. wasserhaltigem Pyridin, so bildete sich unter Selbsterwärmung in quantitativer Ausbeute eine kristalline Verbindung. V erlitt dabei C—C-Spaltung, denn im Stickstoffstrom ließen sich 1 Mol CO₂ und 2 Mol HCN abtreiben, während die aus Pyridin gebildete Verbindung die Gruppierung C(CN)₂ aufgenommen hatte. Ließ man die Reaktion in Gegenwart von Äthanol ablaufen, so wurde Cyanameisensäure-äthylester neben Blausäure isoliert.



Entsprechende Verbindungen (VIIb, VIIc) erhielten wir, wenn anstelle von Pyridin β -Picolin oder Nicotinsäureamid eingesetzt wurden. Dagegen bildeten sich mit α -Picolin oder γ -Picolin keine definierten Verbindungen.



Die Formulierung der aus Tetracyanäthylenoxyd und Pyridin erhaltenen Verbindung als Pyridinium-betain VIIa wurde zunächst durch die Löslichkeitseigenschaften nahegelegt. VIIa ist in allen unpolaren Lösungsmitteln völlig unlöslich, deutlich

⁴⁾ S. BODFORSS, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 2795 [1906].

⁵⁾ W. RUSKE und E. RUSKE, Chem. Ber. **91**, 2496 [1958].

⁶⁾ TH. VÖLKER, Angew. Chem. **72**, 379 [1960].

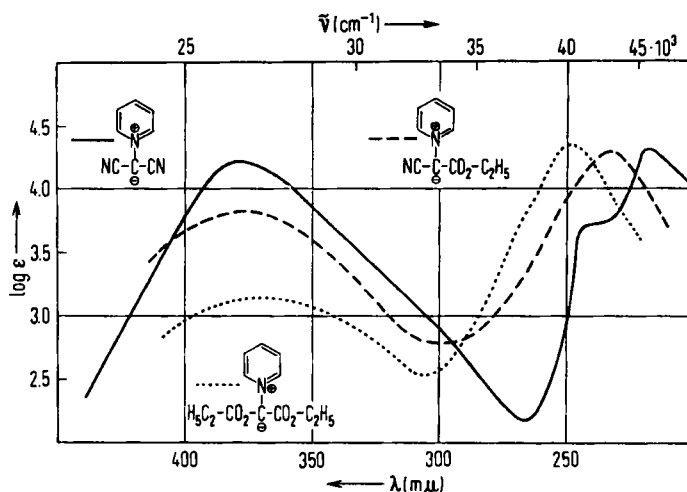
leichter löslich dagegen in Wasser und Aceton. Leicht löst sich VIIa in konzentrierten Mineralsäuren; mit Perchlorsäure bildete sich ein farbloses Salz. Entsprechendes galt für die analogen Verbindungen VIIb und VIIc. Eine Molekulargewichtsbestimmung von VIIa gelang massenspektroskopisch.

Die Reaktion von Epoxyden mit Pyridinbasen ist bisher wenig untersucht worden. Während tertiäre Amine kaum eine Aminolyse der Epoxyde bewirken, geben die Pyridinbasen stark gefärbte Produkte, die in ihrer Zusammensetzung nicht bekannt sind^{7,8)}.

Die thermische Zersetzung von VIIa liefert in 50-proz. Ausbeute Pyridin. Mit Wasserstoffperoxyd zerfällt VIIa in Pyridin, Blausäure, Kohlendioxyd und Oxamid.

Die Absorptionsbande der Nitrilgruppe im IR-Spektrum von VIIa ist aufgespalten (2150 und 2184/cm) und gegenüber dem normalen Bereich (2200–2260/cm) in Richtung größerer Wellenlänge verschoben. Ein ähnliches Betain, das Trimethylammonium-dicyanmethyld⁹⁾, zeigte im IR-Spektrum das gleiche Bild, die Nitrilvalenzschwingung lag bei 2180 und 2130/cm.

Gestützt wird die Formulierung VIIa durch Vergleich der UV-Spektren mit den von F. KRÖHNKE auf anderen Wegen erhaltenen Pyridiniumbetainen VIII¹⁰⁾ und IX¹¹⁾. Die Spektren ähneln sich qualitativ (s. Abbild.); Ersatz von CN durch CO₂C₂H₅ bewirkt bathochrome Verschiebung der kurzwelligen Bande.



UV-Spektren der Pyridiniumbetaine VIIa (—), VIII (---) und IX (·····); c jeweils 10⁻⁴ Mol/l in Wasser

Schließlich gelang auch die Überführung von VIIa in die Betaine VIII und IX. Das Betain VIIa ging beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äthanol in VIII über. Die Verseifung der zweiten CN-Gruppe zu Estergruppe (IX) gelang durch Erhitzen mit äthanolischer Schwefelsäure.

7) H. LOHMANN, J. prakt. Chem. **153**, 57 [1939].

8) H. J. ROTH, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **292/94**, 194 [1959].

9) Z. ARNOLD, Collect. czechoslov. chem. Commun. **26**, 1113 [1961].

10) F. KRÖHNKE, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 83 [1939].

11) F. KRÖHNKE, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 543 [1937].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Tetracyanäthylenoxyd (V)

a) 1.5 g *Tetracyanäthylen*¹²⁾ (I) wurden in 50 ccm Äther gelöst und mit 3.1 ccm 14.3-proz. ätherischer *Wasserstoffperoxyd*-Lösung tropfenweise innerhalb von 5 Min. versetzt. Unter Erwärmung bis 32° ging I in Lösung. Nach 30 Min. wurde die ätherische Lösung fünfmal mit je 3 ccm Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der Äther wurde i. Vak. abdestilliert und die zurückbleibenden gelblich-weißen Kristalle i. Vak. über P₄O₁₀ getrocknet. Ausb. 1.7 g (100% d. Th.). Sublimation ab 100°; Schmp. im verschlossenen Röhrchen 174°.

C₆N₄O (144.1) Ber. C 50.02 N 38.88

Gef. C 50.30 N 38.60 Mol.-Gew. 138 (kryoskop. in Dioxan)

Nach Sublimation von V hinterblieb stets ein schwarzbrauner amorpher Rückstand, der identisch mit polymerer Blausäure war.

Gef. C 42.75 H 2.76 N 31.09

Gef. Th. VÖLKER⁶⁾: (A) C 41.4 H 4.13 N 41.4

(B) C 40.2 H 3.77 N 41.8

Jodometrische Bestimmung: 0.0941 g V wurden mit 10 ccm Wasser, 2 g Kaliumjodid und 0.5 ccm 2*n* H₂SO₄ im verschlossenen Erlenmeyer-Kolben 20 Min. stehengelassen. Für das ausgeschiedene Jod wurden 13.00 ccm *n*/₁₀ Na₂S₂O₃ (ber. 13.05 ccm) verbraucht.

Röntgenuntersuchung *): Es lagen im monoklinen Kristallsystem die Raumgruppen Nr. 7, *c*₂²-Pc oder Nr. 13, *c*_{2h}²-P2/c vor. Das Vol. der Elementarzelle betrug 740.23 Å³, während pro Elementarzelle 4 (3.9) Formeleinheiten berechnet wurden. Die Röntgengichte betrug 1.29 g/cm³. Die Gitterkonstanten waren *a* 9.8 Å, *b* 6.1 Å, *c* 13.1 Å, β 110°.

Raman-Spektrum: 2260, 2255, (1370) 1300, (950) 880, 740 und 630/cm.

UV-Spektrum: λ_{max} 268mμ (in Chloroform).

b) In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Kühler und Tropftrichter wurden 15.0 g *Tetracyanäthylen* in 300 ccm über Natrium getrocknetem Benzol unter Erwärmen auf 60° und Rühren gelöst. Zu der gelbfarbenen Lösung wurden 17.0 g 75-proz., über Na₂SO₄ getrocknetes *tert*.-Butylhydroperoxyd innerhalb von 5 Min. zugetropft. Die heiße Lösung wurde in ein Becherglas filtriert. Mit zunehmender Entfärbung des Filtrats kristallisierte V in dicken farblosen Nadeln aus. Ausb. 14.4 g, (86% d. Th.).

Umsetzung von Tetracyanäthylenoxyd mit Pyridin

a) *Bestimmung der Blausäure und des Kohlendioxyds*: 0.290 g *Tetracyanäthylenoxyd* (2 mMol) wurden in einem Dreihalskolben mit Gaseinleitungs- und Ableitungsrohr in 80 ccm Äther warm gelöst. Nach Abkühlen wurden 0.19 ccm (2 mMol) feuchtes Pyridin (frei von Methylhomologen) mit einer Pipette schnell hinzugefügt. Anschließend wurde ein schwacher Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Die Reaktion setzte unter Gelbfärbung und Ausscheidung von Pyridinium-dicyanmethyld (VIIa) (0.3 g = 2 mMol) ein. Der Stickstoffstrom wurde 3 Stdn. und 45 Min. durch eine Waschflasche mit 50 ccm salpetersaurem *n*/₁₀ AgNO₃ geleitet, in der Silbercyanid ausfiel. Anschließend befand sich eine zweite Waschflasche mit 50 ccm *n*/₁₀ NaOH zur Aufnahme des Kohlendioxyds. Auswaage Silbercyanid: 0.546 g ≅ 0.111 g HCN (4 mMol) CO₂-Bestimmung (nach R. B. WARDER) 0.0796 g (18 mMol).

¹²⁾ R. A. CARBONI, Org. Syntheses 39, 64 [1959].

*) Herrn Dipl.-Phys. S. BÄHR vom Inst. für Strukturforschung der DAdW, Berlin-Adlershof, danken wir für die Unterstützung.

b) *Pyridinium-dicyanmethyld* (VIIa): Zu 5.0 g *Tetracyanäthylenoxyd*, in 250 ccm siedendem Äther gelöst, wurden 3.3 ccm *Pyridin* und 2 Tropfen Wasser gegeben. Innerhalb von 2 Min. geriet das Gemisch ins Sieden, und gelbe Nadeln fielen aus. Nach 30 Min. wurden die Kristalle auf einem Filter gesammelt und gewaschen. Es wurden 4.9 g (99% d. Th.) VIIa erhalten, die aus Aceton umkristallisiert wurden. Schmp. 247–247.5°, rote Schmelze, die nach Abkühlen wieder fest und gelb wurde. Ab 160° erfolgte stets eine Kristallumwandlung.

$C_8H_5N_3$ (143.1) Ber. C 67.10 H 3.56 N 29.38 Gef. C 67.37 H 3.56 N 29.17
Mol.-Gew. 143 (massenspektroskopisch)

Das Betain VIIa ist in Wasser, Äthanol, Aceton, Eisessig, Essigester und Acetonitril sehr schwer löslich, in Äther und Benzol unlöslich.

Perchlorat von VIIa: 0.25 g VIIa wurden mit 1 ccm 70-proz. *Perchlorsäure* in 6 ccm Äther übergossen. Nachdem die Lösung sich unter Bildung des farblosen Salzes entfärbt hatte, wurde das *Perchlorat* abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 0.61 g. 191.5 mg *Perchlorat* verbrauchten 7.9 ccm n_{10} NaOH, das entspr. 41.3% $HClO_4$ (ber. 41.1%).

Tetracyanäthylenoxyd (V) und *Pyridin* mit Äthanol: 5 g V wurden in 2.5 ccm Äthanol und 150 ccm Äther gelöst. Nach Zugabe von 2.7 g *Pyridin* (2.8 ccm) färbte sich die Lösung sofort gelb und VIIa fiel in hellgelben Nadeln aus. Nach 2 Min. war die Temperatur auf 32° gestiegen. 2.5 Stdn. später wurde vom kristallinen Produkt abgesaugt und das Filtrat über eine 50 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert. Es hinterblieb ein Rückstand, der bei 114–115° überdestillierte. Man erhielt 2 g einer farblosen, stechend riechenden Flüssigkeit mit n_D^{20} 1.3815. Sie war identisch mit *Cynameisensäure-äthylester*¹³⁾ (Sdp. 115–116°; n_D^{20} 1.3821). Ausb. 58% d. Th.

Umsetzung von Tetracyanäthylenoxyd (V) mit β -Picolin: 0.29 g V wurden in 50 ccm Äther unter Erwärmen gelöst. Einige Sek. nach Zugabe von 0.192 ccm β -Picolin und 3 Tropfen Wasser fielen in quantitat. Ausb. 0.29 g *Betain VIIb* aus. Schmp. 214°.

$C_9H_7N_3$ (157.2) Ber. C 68.78 H 4.49 N 26.73 Gef. C 68.60 H 4.49 N 26.53

Perchlorat von VIIb: 0.5 g VIIb wurden in 2 ccm 70-proz. *Perchlorsäure* gelöst. Die farblose Lösung ließ man langsam in 25 ccm Äther einfließen, wusch die farblosen Kristalle mit Äther und trocknete über P_4O_{10} i. Vak. 194.3 mg *Perchlorat* verbrauchten 7.45 ccm n_{10} NaOH., entspr. 38.1% *Perchlorsäure* (ber. 39%).

Umsetzung von Tetracyanäthylenoxyd (V) mit *Nicotinsäureamid*: 0.50 g *Nicotinsäureamid* wurden in 6 ccm Essigester heiß gelöst. Man gab 0.58 g V in 3 ccm Essigester dazu, wobei sich das Gemisch tief gelb färbte. Für 2 Min. wurde auf 60° erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich 0.35 g *Betain VIIc* (47.3% d. Th.) in eigelben Kristallen aus. Aus wenig Eisessig erhielt man gelbe büschelförmige Nadeln, Schmp. 260–262°.

$C_9H_6N_4O$ (184.2) Ber. C 58.05 H 3.25 Gef. C 58.49 H 3.47

Umsetzung von VIIa mit Wasserstoffperoxyd: 1.54 g VIIa werden mit 15 ccm 20-proz. neutraler *Wasserstoffperoxyd*-Lösung übergossen. Nach kurzer Zeit wurde die Mischung heiß und schäumte auf. Es ließen sich nachweisen: HCN (mit Silbernitrat), CO_2 (mit Bariumhydroxyd) und *Pyridin* (charakteristischer Geruch). Nach dem Abkühlen schieden sich 0.30 g *Oxamid* (Zers. bei 400° im geschl. Rohr, das IR-Spektrum war mit dem einer Vergleichssubstanz identisch) ab.

Thermische Zersetzung von VIIa: 0.18 g VIIa wurden im 10-ccm-Spitzkolben mit aufgesetztem Steigrohr langsam mit fächelnder Flamme bis zur Schwarzfärbung erhitzt. Der nach

¹³⁾ R. MALACHOWSKI, L. JURKIEWICZ und J. WOYTOWICZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1012 [1937].

Pyridin riechende Rückstand wurde mit 5 ccm Wasser heiß extrahiert, die wäßrige Lösung mit überschüss. 1 *n* HgCl₂ versetzt. Es entstand ein farbloser Niederschlag des *Pyridin-Sublimat-Doppelsalzes*. 280 mg C₅H₅N·HCl·HgCl₂ entsprechen 0.058 g Pyridin, d. h. 58.4% d. Th.

Verseifung von Pyridinium-dicyanmethyloid (VIIa)

a) 2.50 g gepulvertes *VIIa* wurden in 25 ccm absol. *Äthanol* suspendiert. Unter Eis/Kochsalz-Kühlung wurde bis zur Sättigung *Chlorwasserstoff* eingeleitet, wobei *VIIa* bis auf einen kleinen Rückstand in Lösung ging. Am anderen Morgen hatten sich 3.50 g farblose salzartige Kristalle (*VIII-Hydrochlorid*) abgeschieden. Sie wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Vak. über Kaliumhydroxyd getrocknet. 0.50 g Salz wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 2 *n* NaOH neutralisiert. Die gelbe Lösung wurde fünfmal mit je 2 ccm Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformlösung mit Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. auf 2–3 ccm eingeeengt. Mit überschüss. Petroläther fiel hellgelbes *Pyridinium-cyan-carbäthoxy-methyloid* (*VIII*) aus. Ausb. 0.35 g (85% d. Th.), Schmp. 112–113° (Lit.⁸⁾: 112–113°). IR-Spektrum: 2180/cm (CN).

C₁₀H₁₀N₂O₂ (190.2) Ber. C 63.15 H 5.28 N 14.75 Gef. C 62.71 H 5.10 N 14.66

b) 1.0 g gepulvertes *VIIa* wurden in 50 ccm *Äthanol* und 10 ccm 50-proz. *Schwefelsäure* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde mit 2 *n* NaOH unter Kühlung bis pH 9 versetzt, die orangefarbene Lösung sodann fünfmal mit je 5 ccm Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ und Einengen auf 5 ccm wurden mit überschüss. Petroläther 1.4 g, (82.5% d. Th.) *Pyridinium-dicarbäthoxy-methyloid* (*IX*) gefällt. Schmp. 170° (aus wenig Aceton). Der Misch-Schmp. mit dem Kröhnke-Betain, Schmp. 170–171°⁹⁾, ergab keine Depression.

C₁₂H₁₅NO₄ (237.2) Ber. N 5.91 Gef. N 5.76