

НОВОЕ СЕМЕЙСТВО ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ —  
ЦИАНУГЛЕВОДОРОДЫ \*

Ж. Ремон

Несколько лет назад группа химиков из Исследовательского центра фирмы Дюпон де Немур произвела исследование новой группы органических соединений — циануглеводородов. До настоящего времени для этих продуктов еще не найдено никакого промышленного применения, но можно думать, что когда их свойства и реакции будут изучены более полно, то будет создано новое семейство соединений, которое найдет применение в промышленности.

Эти исследования начались с тех пор, как Т. Л. Кэйрнз высказал мысль о том, что полное или частичное замещение водорода группами CN в органической молекуле придаст последней особую структуру и интересные свойства. Темой ряда сообщений в J. Am. Chem. Soc. явились исследования Кэйрнза и его сотрудников<sup>1</sup>, которые и будут описаны ниже, в своих главных чертах касающихся структуры и свойств циануглеводородов.

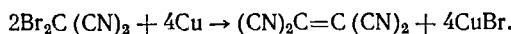
\* \* \*

Исследования углеводородов начались более века назад, и все представления о химии этих соединений дали нам важные результаты. Затем появились фторуглеводороды, лишь около 30 лет назад, и это уже дало результаты для их промышленного применения.

Первые исследования циануглеводородов основывались на гипотезе Кэйрнза, предполагавшего на основе теоретических соображений, что молекулы углеводородов, полностью или частично замещенные CN-группами, должны обладать особой структурой и интересными химическими свойствами. Стерические представления показали, что можно подготовить такие циануглеводороды; изучение их электронной конфигурации позволяет предвидеть их необычную активность.

Кэйрнз считал, что тетрацианэтилен, никем до сих пор не полученный, будет интересным отправным пунктом для таких исследований, и Р. Хеккерт предпринял первые опыты по получению тетрацианэтилена (ТЦЭ). Эти исследования сильно облегчились благодаря большому библиографическому труду Э. Г. МакДжира, послужившему основой этих новых работ.

Обрабатывая, по совету МакДжира, нитрил малоновой кислоты однохлористой серой, Хеккерт изолировал небольшое количество белого кристаллического вещества, оказавшегося тетрацианэтиленом. Затем Хеккерт вместе с Э. Литтл и Р. Карбони разработали новый улучшенный метод синтеза: реакцию нитрила диброммалоновой кислоты с медью в кипящем бензоле. Этот способ позволил получить, с выходом 50—65%, чистый ТЦЭ, пригодный для изучения его свойств и реакций:



\* Перев. с франц. М. В. Лазаревой, Rev. produits chim., 63, 407 (1960).

Тетрацианэтилен представляет собой кристаллическое бесцветное вещество, легко возгоняющееся выше  $120^\circ$ , плавящееся между  $198$  и  $200^\circ$  и кипящее при  $223^\circ$ . Он характеризуется очень высокой термостойкостью, может, например, подвергаться кратковременному воздействию температуры  $\sim 600^\circ$ . Даже при возгонке ТЦЭ в трубке при  $1000^\circ$  половина продукта остается неразложившейся, причем этот остаток подвергается крекингу с образованием циана и смолы.

Особая природа ТЦЭ выявлялась по мере развития исследований этого продукта. Прежде всего, было установлено, что он обладает высокой теплотой сгорания; в смеси с кислородом он дает пламя с высокой температурой: горелка, питаемая такой смесью, имеет пламя с температурой, более высокой, чем в случае смеси с ацетиленом.

В ходе исследований по применению растворителей, позволяющих очищать ТЦЭ кристаллизацией, наблюдалось, что растворы его в ароматических углеводородах окрашены довольно интенсивно, например, бензольные — в желтый цвет, ксиоловые — в оранжевый, а мезитиленовые — в красный. В. Филлипс и Р. Меррифилд провели детальные исследования этого явления и объяснили его образованием комплекса, состоящего из равных частей ТЦЭ и ароматического углеводорода.

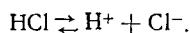
Было установлено, что образование этих окрашенных комплексов является прямым следствием электронной структуры ТЦЭ. Электроотрицательные CN-группы оттягивают электроны от двойной связи ТЦЭ, создавая в нем дефицит электронов. В этих условиях ТЦЭ становится кислотой Льюиса, т. е. акцептором электронов, обладающей сильным сродством к электронам. Действительно, двойная связь в ТЦЭ обладает дефицитом  $\pi$ -электронов (внешняя пара электронов), и он является специфическим типом кислоты Льюиса,  $\pi$ -кислотой. Наоборот, ароматические углеводороды богаты электронами и являются основаниями по концепции Льюиса, т. е. донорами электронов.

По теории Мулликена, в комплексе, образованном такими соединениями, как ТЦЭ и ароматическим углеводородом, имеется частичный перенос  $\pi$ -электронов основания на орбиты  $\pi$ -кислоты. Путем сравнения с аналогичными комплексами, образованными другими  $\pi$ -кислотами (например, малеиновым ангидридом и хлоранилом), можно установить, что ТЦЭ является самой сильной из известных  $\pi$ -кислот.

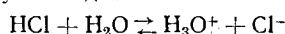
Другими словами, электронная конфигурация ТЦЭ, установленная теоретически и подтвержденная его химическими характеристиками, полностью отлична от конфигурации этилена, у которого двойная связь не испытывает недостатка в электронах.

Такое различие в электронном характере этих двух соединений объясняет различие и в их химическом поведении. Этилен является донором электронов, т. е. основанием по концепции Льюиса, и образует комплексы с кислотами Льюиса. В противоположность этому, ТЦЭ является кислотой Льюиса и дает комплексы с основаниями Льюиса, такими, как углеводороды, простые эфиры и олефины.

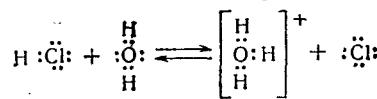
Здесь уместно сказать несколько слов об этой концепции кислот и оснований. Известно по теории Аррениуса, что кислота в водном растворе диссоциирует, более или менее полно, с образованием положительных ионов  $H^+$  и отрицательных, например,  $Cl^-$ -ионов, и что существует равновесие между диссоциированными молекулами и ионами; это, в случае  $HCl$ , можно представить следующим образом:



В свете современных представлений предполагается, что ион водорода, или протон, обладающий огромным зарядом, не может существовать в воде в негидратированном состоянии; ионизацию соляной кислоты в воде представляют следующим образом, вводя реакцию с молекулой воды:



или в электронной интерпретации:

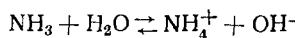


Ион  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ввиду его сходства с ионом аммония, назван ионом гидрония.

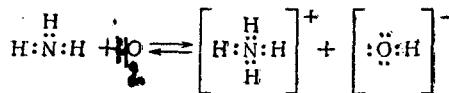
Действительно, так как молекулы воды соединены между собой водородными связями, весьма вероятно, что каждый протон связан со многими молекулами воды, и ионы гидрония содержат, вероятно, переменное число молекул; их можно представить такими формулами, как:  $(\text{H}_2\text{O}_2)^+$ ,  $(\text{H}_2\text{O}_3)^+$  и  $(\text{H}_4\text{O}_9)^+$ .

Из этой модернизированной теории Аррениуса видно, что кислота может быть определена как вещество, которое в водном растворе ионизируется с образованием гидрония в качестве одного из своих ионов.

Подобно этому, также по прежней теории Аррениуса, основание — вещество, ионизирующееся в растворе с образованием  $\text{OH}^-$ -ионов. Как и в случае кислот, можно различить сильные и слабые основания, в зависимости от степени ионизации; например, для аммиака:



в электронной интерпретации будет:



Отсюда видно, что роль аммиака как основания в реакции с водой противоположна роли кислоты, такой, как соляная. В то время как одна молекула основания принимает протон от воды, молекула кислоты отдает протон воде.

Все это позволило придать более широкий смысл определению кислот и оснований, и в 1923 г., независимо друг от друга, Брэнстед в Копенгагене и Лоури в Кэмбридже предложили определить кислоту как вещество, способное отдавать протон другому веществу, а основание как вещество, принимающее протон от другого вещества. Кислота — это донор, а основание — акцептор протона. Это определение называют по имени Брэнстеда.

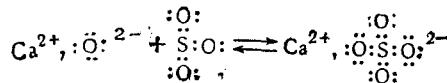
Однако, несмотря на то, что концепция этого автора сильно расширила понятие оснований и кислот, данное Аррениусом, она сделалась предметом критики многих химиков, упрекавших ее в том, что она все еще недостаточно обобщающая. Эта критика основывалась на экспериментальных фактах, например на наблюдении, что такие ангидриды, как  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  ведут себя как кислоты, хотя и не содержат водород и не могут отдавать протоны, и что такие основания (основные окислы), как  $\text{CaO}$  и  $\text{BaO}$  нейтрализуют кислотные окислы  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  вообще в отсутствие растворителя.

С теоретической точки зрения, концепция Брэнстеда также критиковалась, как придающая слишком много значения протонам. Действительно, по этой концепции основанием является вещество, которое делит пару электронов с протоном, а кислотой — вещество, дающее протон, чтобы получить пару электронов.

Именно потому, что протон не единственный тип частиц (ион или молекула), который может принять пару электронов, и страдает отсутствием обобщения определение кислоты по Брэнстеду.

Американский химик Льюис (1875—1946) предложил определять для обобщения кислоту как вещество, способное принимать какую-то долю пары электронов, независимо от того, какое второе вещество, чтобы образовать координационную связь, а основание как вещество, которое может разделить одну из этих пар электронов с кислотой. Другими словами, кислота есть акцептор *пары* электронов, а основание — донор *пары* электронов.

Таким образом, можно видеть, что соединение или координация  $\text{CaO}$  с  $\text{SO}_3$  вводит образование сульфата кальция и является реакцией основания с кислотой, которую можно написать так:



Согласно определению Льюиса, основание должно иметь пару электронов, не являющихся обобщенными, а кислота, связывающая эту пару электронов (осуществляю-

шая эту обобщенность), может быть протоном, но равным образом — совершенно другим ионом или молекулой. Определение кислоты по Льюису охватывает не только протон, но и многие другие вещества.

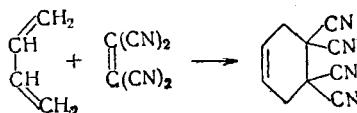
Получение тетрацианэтилена позволило изучить его главные реакции, которые являются предметом сообщения МакКузика и Биена<sup>2</sup>.

### РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Водород, бисульфит натрия и кетоны обладают альфа-водородом, легко фиксирующимся у двойной связи ТЦЭ; эти реакции детально изучал Миддлтон. Тот же автор изучал также реакцию, открытую Хеккертом и Сирлем, которая указывает на необычайную легкость присоединения ТЦЭ к диенам с образованием соединений типа Дилса — Алдера. Это очень быстрая реакция, в которой ТЦЭ может рассматриваться как диенофил, наиболее реакционноспособный для реакции типа Дилса — Алдера. Проследить ход реакции легко, так как ТЦЭ и диен образуют окрашенный комплекс вышеописанного типа, исчезающий, когда присоединение становится полным.

Если, например, прибавить небольшой избыток бутадиена к охлажденному льдом раствору ТЦЭ в тетрагидрофуране, то раствор окрашивается в ярко-желтый цвет  $\pi$ -комплекса бутадиена с ТЦЭ. Затем в течение нескольких минут окраска исчезает, и полученное бесцветное соединение Дилса — Алдера может быть выделено с выходом 94%.

Эту реакцию можно написать так:



Напомним, что в тех же условиях требуется несколько часов, чтобы получить продукт присоединения бутадиена к малеиновому ангидриду, несмотря на то, что это вещество рассматривается как наиболее активный диенофил.

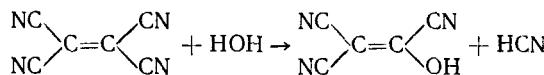
Было заманчиво предположить, что в ходе этой реакции образуется  $\pi$ -комплекс. Высказывалась гипотеза о том, что этот комплекс обладает сэндвичевой структурой, в которой атомы ориентированы так же, как в конечном продукте. Диенофильный характер, проявляемый тетрацианэтиленом, может таким образом непосредственно связываться с его ярко выраженным характером  $\pi$ -кислоты. Однако как бы не была интересна эта теория, ее еще надо проверить.

### РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

С самого начала исследований по ТЦЭ, Хеккерт, Миддлтон и Энгельгардт наблюдали, что реагенты, содержащие активный водород (например, вода, спирты или амины), могут вызывать выделение цианистоводородной кислоты. Следовало предположить, что C—CN-связь разрывалась с замещением нитрильной группы чем-то другим. Это наблюдение было удивительным, так как обычно считается, что C—CN-связь очень устойчива. Действительно, если сделать исключение для цианидов типа R—CO—CN, — разрыв C—CN-связи нитрила бывает очень редким.

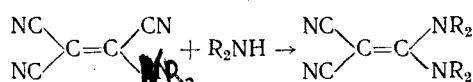
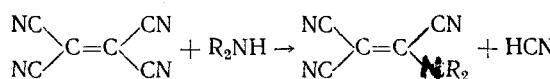
Наоборот, в случае ТЦЭ, разрыв C—CN-связи осуществляется очень легко. Если подвергнуть ТЦЭ действию влажного воздуха, то происходит постепенный гидролиз с выделением HCN (поэтому эта реакция заставляла работающих принимать меры предосторожности и работать

под очень сильной тягой). Главным продуктом гидролиза, наряду с HCN, является трицианвиниловый спирт, который получают с высоким выходом при кипячении суспензии ТЦЭ в воде:

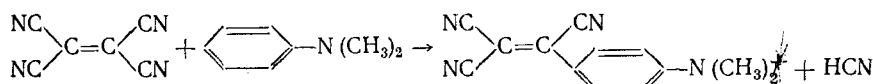


Обычно виниловые алкоголяи неустойчивы и существуют в таутомерной кетонной форме. Однако в частном случае трицианвинилового спирта три нитрильные электроотрицательные группы стабилизируют образующийся виниловый спирт. Присутствие этих нитрильных групп заставляет также это соединение вести себя как сильная кислота, более сильная, чем уксусная. По этой причине, трицианвиниловый спирт имеет константу ионизации  $\sim 1,1 \cdot 10^{-2}$  (сравнить с  $1,75 \cdot 10^{-5}$  для  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Эта кислота как производное циануглеводорода, может гораздо сильней ионизоваться, чем уксусная.

Аналогичная реакция протекает с первичными и вторичными аминами. Оперируя с избытком амина при нагревании, можно заместить две CN-группы, и, так как в реакции такого рода теряются две CN-группы, то процесс происходит всегда у одного и того же атома углерода:

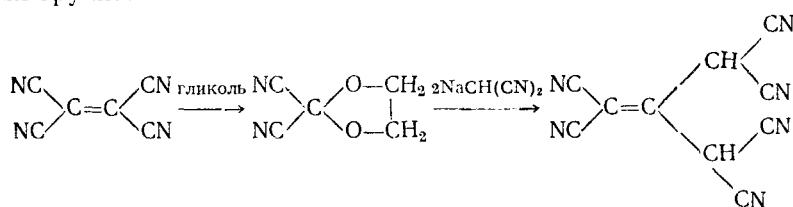


Тетрацианэтилен реагирует различным образом с трет.-ароматическими аминами. Смешивая диметиланилин с ТЦЭ, получают ярко-красный раствор. В этой реакции принимает участие углерод, находящийся в пара-положении к аминогруппе, освобождается HCN, а трицианвинильная группа присоединяется к бензольному кольцу:



Хеккерт с Коффманом и МакКузиком показали, что эта реакция является общей и позволяет открыть новый класс органических красителей — трицианвинильных. Это — продукты, интенсивно окрашенные вследствие своей сильно сопряженной структуры. С синтетическими гидрофобными волокнами (например, полиэтилентерефталатом и полиакрилонитрилом) получаются яркие окраски различных цветов: оранжевые, красные или голубые. Эти красители до сих пор не применялись в промышленности, но являются предметом углубленных исследований.

Миддлтон открыл реакцию, протекающую в две стадии и дающую возможность заместить две CN-группы тетрацианэтилена дицианэтиленовыми группами:

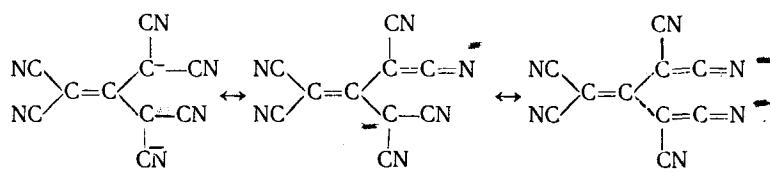


Полученный продукт, гексацианизобутилен, является двухосновной кислотой, которая может полностью ионизироваться в водном растворе, давая два иона водорода и, следовательно, является сильной кислотой. Это — одна из наиболее сильных органических кислот, сравнимая по силе с серной кислотой.

Водные разбавленные растворы гексацианизобутилена имеют почти такую же pH, как и растворы серной кислоты той же молярной концентрации. (Например, 0,4 M раствор гексацианизобутилена имеет pH 1,7, а такой же раствор  $H_2SO_4$  — pH 1,8.)

Анион этой кислоты имеет необычную структуру. Он состоит только из C и N и напоминает по симметрии карбонатный и нитратный ионы.

Спектральные исследования Лунея и Доунинга показали, что анион этот можно рассматривать как гибрид 27 резонансных структур, различающихся только положением электронов. Вот, например, некоторые из таких структур:



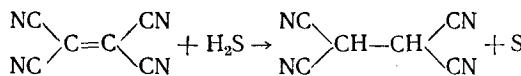
Вследствие многочисленных резонансных форм анион гексацианизобутилена обладает исключительно высокой стабильностью, и кислотность этого соединения частично является результатом стабильности его аниона, а частично того, что 6CN-групп вызывают регулярное распределение отрицательного заряда вокруг аниона таким образом, что ни одна частная точка не представляет большого притяжения для протона. В результате гексацианизобутилен легко ионизуется в растворе, давая высокую концентрацию ионов водорода, т. е. ведет себя как сильная кислота.

Тетрацианэтилен может также давать много других реакций, в которых имеет место замещение одной или двух CN-групп. Интенсивность этих реакций связана, очевидно, с дефицитом электронов у двойной связи молекулы, что благоприятствует атаке анионами или другими реагентами, богатыми электронами.

### РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ

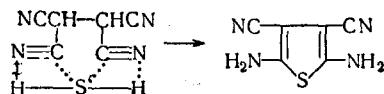
Тетрацианэтилен и его производные являются исходными продуктами для приготовления большого числа гетероциклических, полизамещенных соединений, которые трудно получить другими методами. Характерным примером таких продуктов является 2,5-диамино-дициан-3,4-тиофен. Его получают, пропуская сероводород в раствор ТЦЭ в ацетоне, содержащий в качестве катализатора небольшое количество пиридина. Полученный тиофен выделяется из раствора в виде белого твердого вещества почти с количественным выходом.

Мидлтон, Энгельгардт и Б. Фишер показали, что эта реакция идет в две стадии. Тетрацианэтилен является окислителем умеренной активности, подобно хинону. В первой стадии он окисляет  $H_2S$  до серы, восстанавливаясь до тетрацианэтана:



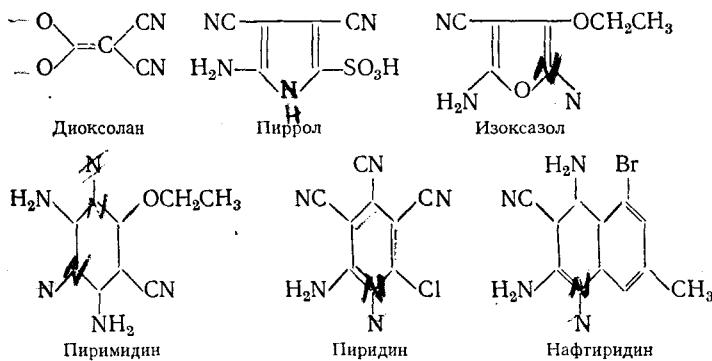
Затем под воздействием пиридина одна молекула сероводорода фик-

сируется у тройной связи двух CN-групп, принадлежащих *разным* атомам углерода тетрацианэтилена:



Аминотиофены обычно являются очень неустойчивыми веществами. Например, 2-аминотиофен осмоляется за несколько минут при простой экспозиции на воздухе. Наоборот, в диаминодициантиофене группы CN оказывают сильное стабилизующее действие на молекулу, и это соединение сохраняется неопределенно долго при температуре, даже превышающей точку его плавления (которая равна 240°).

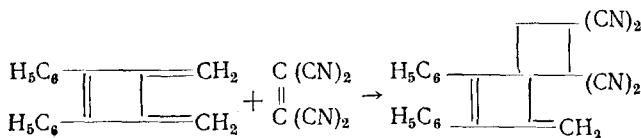
Ниже приведены примеры некоторых других гетероциклических соединений, которые можно получить, исходя из ТЦЭ:



### РАЗЛИЧНЫЕ РАБОТЫ

Синтез тетрацианэтилена, первого из полученных полицианолефинов, открывает широкую дорогу к исследованиям в новой области органической химии и уже позволил получить новые категории соединений. Работы продолжаются и в исследовательских лабораториях фирмы Дюпон де Немур; уже первое сообщение о них в 1958 г. привлекло внимание специалистов, важные работы предприняты в США и в других странах.

Эти работы подтвердили, как общее свойство, чрезвычайно высокую реакционную способность ТЦЭ. Бломквист и Мейнвальд (Корнелл Университет) <sup>3</sup> показали, что с некоторыми диенами, которые не могут образовывать продукты присоединения типа Дилса — Алдера, тетрацианэтilen реагирует путем цикло-присоединения и образует цикло-бутановое ядро:

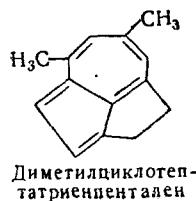


В исследованиях ароматических углеводородов небензольного ряда Дёйнг (Йельский университет) применял ТЦЭ для улавливания и фиксирования фульвалена — очень нестойкого соединения, вследствие сильно ненасыщенной структуры. С фульваленом ТЦЭ образует двойное соеди-

нение типа Дилса — Алдера, исходя из которого можно легко регенерировать фульвален<sup>4</sup>:



В ходе аналогичных исследований, предпринятых Хаффнером (Марбургский университет), последний установил, что не образующий соединений типа Дилса — Алдера с малеиновым ангидридом циклогептатриенпентален дает с ТЦЭ кристаллический продукт присоединения<sup>5</sup>:



Наконец, недавно Шимелфениг (Вашингтонский университет) использовал (в ходе работ по реакциям Дилса — Алдера) реакцию ТЦЭ с антраценом, чтобы проиллюстрировать ее механизм. Действительно, эта реакция позволила убедительно доказать начальное образование  $\pi$ -комплекса антрацена с ТЦЭ, характеризуемое зеленым окрашиванием<sup>6</sup>.

Тэрбелл<sup>7</sup> (Рочестерский университет) также использовал склонность тетрацианэтилена к образованию окрашенных соединений для локализации положения ароматических соединений на хроматограммах, опрыскивая эти бумажки раствором тетрацианэтилена в ацетоне.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. L. Cairns и сотрудники, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2775—2844 (1958). (12 статей).
2. B. C. McKusick, G. F. Biehn, Chem. Eng. News, **38**, № 15, 114 (1960).
3. A. T. Blomquist, Y. C. Meinwald, J. Am. Chem. Soc., **81**, 667 (1959).
4. W. V. Doering, Communication présentée au XVI Symposium Nation. Chimie Organique, 1959.
5. K. Hafner, J. Schneider, Lieb. Ann., **624**, 37 (1959).
6. C. W. Schimelfenig, J. Chem. Educ., **36**, A-379 (1959).
7. D. S. Tarbell, T. Huang, J. org. Chem., **24**, 887 (1959).