

ХИМИЯ ТЕТРАЦИАНЭТИЛЕНА*

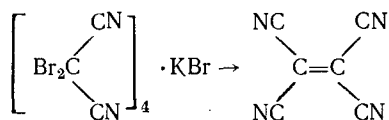
Р. Винклер

ОГЛАВЛЕНИЕ

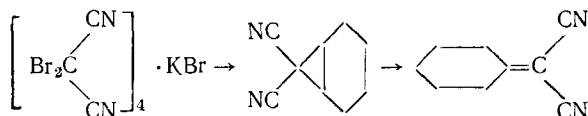
Синтез тетрацианэтилена	1525
Свойства	1525
Реакции присоединения	1526
Реакции замещения	1529

СИНТЕЗ ТЕТРАЦИАНЭТИЛЕНА

Лучший из новых методов получения тетрацианэтилена использует в качестве исходного вещества комплекс нитрила диброммалоновой кислоты с бромистым калием. Комплекс образуется при бромировании нитрила малоновой кислоты в водном растворе бромистого калия. Высушенный комплекс кипятят в течение 8 часов с медным порошком в бензоле. Выход тетрацианэтилена ~60% от теоретического. Таким образом получают вещества, пригодные для дальнейших превращений.



Если в последней реакции заменить бензол циклогексаном, то образуется с 15%-ным выходом нитрил циклогексиденмалоновой кислоты через стадию образования дицианкарбена, который может присоединяться к двойной связи циклогексена; дициклический аддукт может перегруппироваться в нитрил циклогексиденмалоновой кислоты:



СВОЙСТВА

Тетрацианэтилен образует бесцветный кристаллический порошок, с точкой плавления 198—200°. Он чувствителен к влаге и во влажной среде выделяет синильную кислоту. Элементарный анализ и определение молекулярного веса приводят к формуле C₆N₄. Теплота сгорания перехода в CO₂ + N₂ составляет 722 ккал/моль. При атмосферном давлении уже ниже 120° вещество начинает возгоняться; теплота сублима-

* Перевод с немецкого М. В. Лазаревой, *Chimia*, **16**, 360 (1962).

ции составляет 19 ккал/моль. В ИК-области спектра ясно видны полосы, характерные для сопряженной ненасыщенной нитрильной системы¹.

Вещество обладает высокой термостойкостью; так, при 600°/3 мм рт. ст. оно возгоняется не изменяясь, и разлагается при нагревании до 1000° и атмосферном давлении на дициан лишь наполовину.

С ароматическими углеводородами тетрацианэтилен образует окрашенные комплексы: бензольные растворы имеют желтый цвет, толуольные — оранжевый, ксилольные — красный и т. д.

Образование окрашенных растворов тетрацианэтилена в ароматических углеводородах интерпретируется согласно теории Мулликена²: окрашивание появляется вследствие образования так называемых π -комплексов между тетрацианэтиленом — π -кислотой и ароматическими углеводородами — π -основаниями. π -Кислота является акцептором электронов, а π -основание донором электронов. Окрашивание объясняется как частичный переход π -электрона от ароматического соединения к тетрацианэтилену.

Сохраняя постоянным π -основание и варьируя предназначенные для воздействия на них π -кислоты (или наоборот), можно получить ряды π -оснований и π -кислот. При этом оказалось, что тетрацианэтилен является наиболее сильной из известных π -кислот; например: хлоранил или малеиновый ангидрид более слабые π -кислоты³.

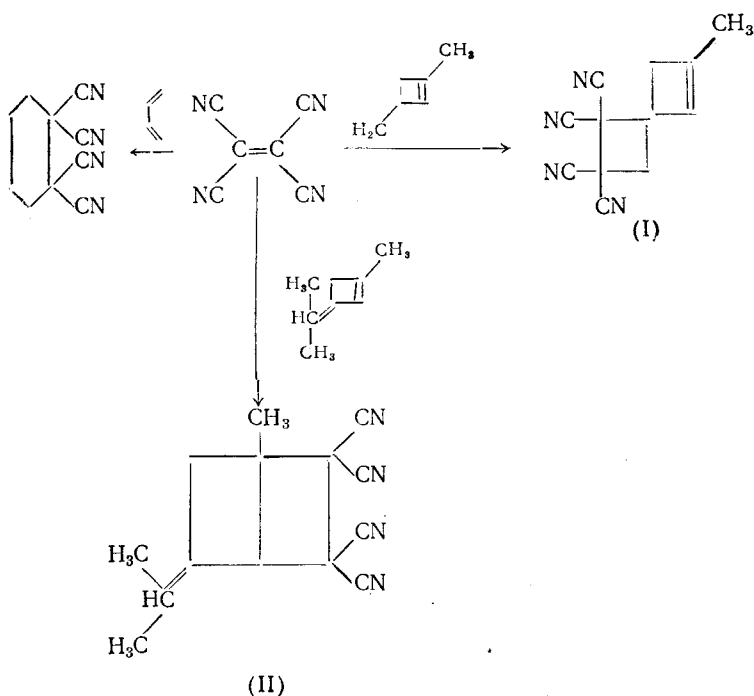
Образование окрашенных комплексов с ароматическими углеводородами — признак, определяющий дальнейшее химическое поведение тетрацианэтилена: его двойная связь, очевидно, настолько бедна электронами, что он может вступать во взаимодействия с системами, богатыми электронами, начиная с простого «переноса заряда» или химического присоединения, до замещения нуклеофильными агентами.

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

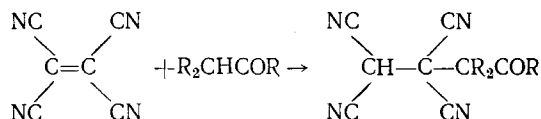
Тетрацианэтилен присоединяет очень легко диены-1,3, кетоны с альфа-водородными атомами и восстановители в мягких условиях⁴.

а. *Присоединение диенов-1,3.* Уже при комнатной температуре тетрацианэтилен быстро реагирует с простыми алифатическими диенами-1,3, например, с бутадиеном, изопреном, хлоропреном и т. п., образуя соответствующие 1,4-аддукты, тетрацианциклогексены с высокими выходами. С другими диенами он также реагирует быстрее, чем малеиновый ангидрид. Антрацен (π -основание) дает в бензольном растворе с тетрацианэтиленом (π -кислотой) при комнатной температуре сначала растворимый зеленый π -комплекс, исчезающий через некоторое время, переходящий в бесцветный продукт присоединения по схеме диенового синтеза, который выпадает из бесцветного раствора через несколько минут.

С циклическими диенами-1,3, для которых 1,4-присоединение диенофила должно нарушать правило Бредта, тетрацианэтилен реагирует с 1,2-присоединением. Таким образом, реагирует менее реакционноспособная, вторая двойная связь диена. Так, тетрацианэтилен реагирует с 1-метил-3-метилциклобутеном-1 при семициклической двойной связи с образованием спирогептена (I). Если семициклическая двойная связь сильно экранирована, как например в 1-метил-3-изопропилиденциклобутен-1, то происходит 1,2-присоединение по двойной связи в цикле; тогда образуется [2,0,2]-бицикл со структурой (II), изопропилиденовые боковые цепи которого можно обнаружить озонолизом (в виде ацетона)⁵.



б. *Присоединение к кетонам с α -водородными атомами.* Тетрацианэтилен присоединяется уже при комнатной температуре, лучше всего в присутствии трехфтористого бора или чистого мелко измельченного серебра (так называемого «молекулярного серебра»), кетоны, содержащие α -водородные атомы, которые при этом превращаются в тетрацианпропилкетоны. Последние представляют собой бесцветные, кристаллические вещества, содержащие кислотный атом водорода и могущие образовать как монокислоты ряд солей.



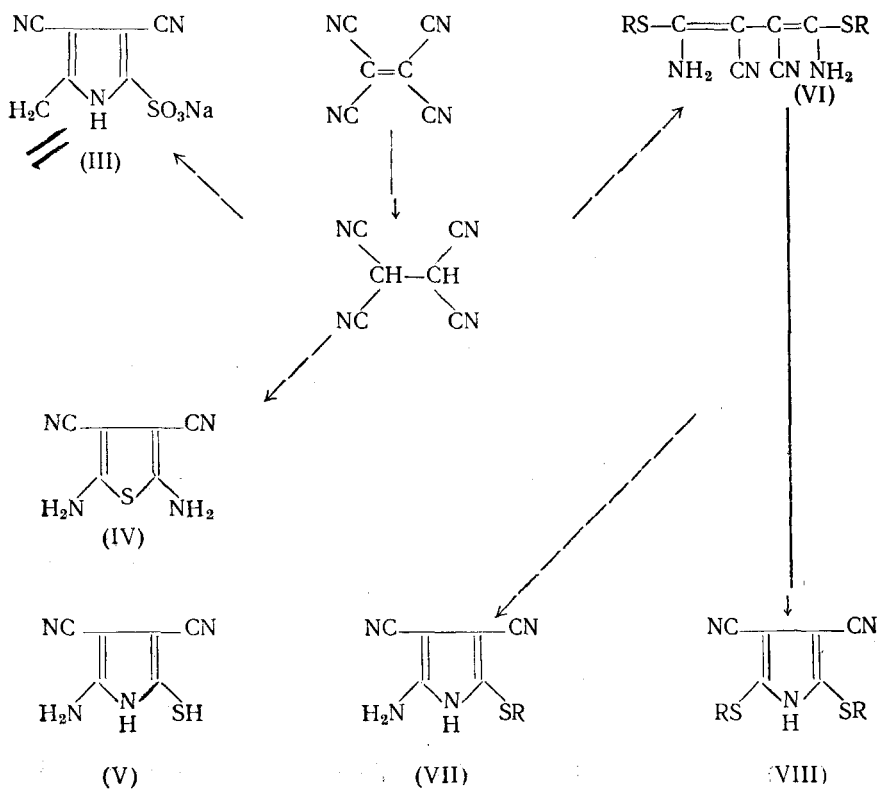
Общеизвестное свойство легкости диссоциации водородных ионов от таких углеродных атомов, которые стоят между двумя нитриальными группами, играет важную роль в химии описываемых здесь тетрацианэтанов, и дает возможность говорить об очень сильных кислотах (порядка минеральных).

в. *Реакции восстановления.* При действии каталитически активированного водорода, сероводорода, меркаптанов, иодистого водорода и других восстановителей тетрацианэтилен переходит в тетрацианэтан. Легче всего осуществляется восстановление меркаптоуксусной кислотой; при этом происходит выделение воды, которая осаждает тетрацианэтан; избыток восстановителя и образующийся дисульфид остаются растворенными в воде. Тетрацианэтан можно вновь окислить окислами свинца, меди, солями трехвалентного железа или серой в растворителях.

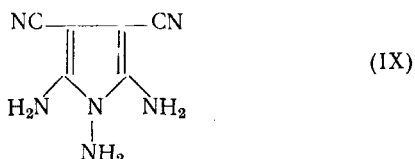
Тетрацианэтан является двухосновной кислотой, из него можно получать нейтральные и кислые соли. Он менее термостоек, чем тетрацианэтилен, и разлагается не переходя в расплавленное состояние при 165° .

Интересны реакции тетрацианэтана. В водном растворе к нему присоединяется бисульфит натрия по нитриальной группе и затем образуется дицианаминопирролсульфокислота в результате циклизации (III). Сероводород в присутствии пиридина присоединяется к тетрацианэтану, образуя дициандиаминотиофен (IV). Эта реакция может протекать с тетрацианэтиленом; первый моль сероводорода расходуется при этом на восстановление тетрацианэтилена в тетрацианэтан, а со вторым молем (после добавления пиридина) происходит замыкание цикла (образование тиофена). Так получается устойчивый дициандиаминотиофен с хорошим выходом и высокой чистоты, он плавится при 240° , нерастворим в разбавленных кислотах, но может ацилироваться, образуя Шиффовы основания; он отличается высокой устойчивостью от других аминотиофенов, не обладающих отрицательными заместителями (например цианогруппами), оттягивающих электроны от тиофенового ядра. При непродолжительном нагревании в разбавленном едком натре он переходит в раствор с раскрытием цикла. При подкислении такого раствора выпадает соответствующий дицианаминомеркаптопиррол (V).

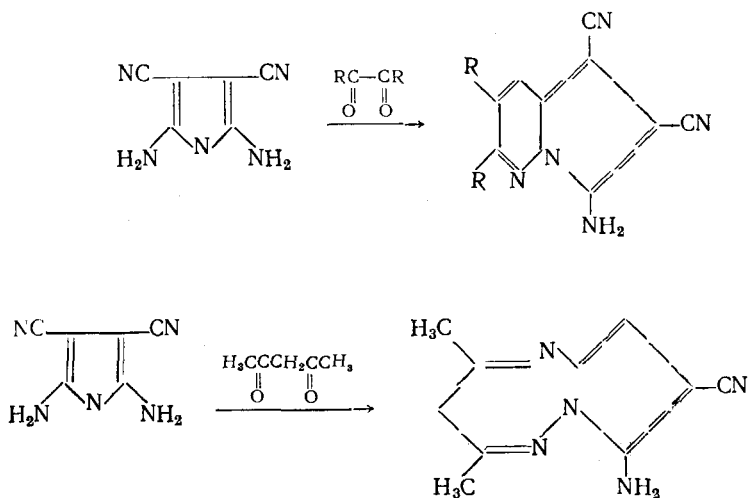
В присутствии пиридина 2 моля меркаптана присоединяются к тетрацианэтану; образуются замещенные цианаминомеркаптобутadiены (VI). Последние довольно устойчивы, в большинстве случаев плавятся выше 150° , бесцветны. В кислой среде они циклизуются в дицианаминомеркаптопирролы (VII) (выделение меркаптана) или в дициандиалкилмеркаптопирролы (VIII) (выделение аммиака). VII можно также получить из вышеописанного дицианаминомеркаптопиррола (V) при помощи алкилиодида в бикарбонатном растворе⁶.



Аналогичный пример образования соединения (IV) представляет собой реакция тетрацианэтана с гидразингидратом⁷. При этом образуется дициантриаминопиррол (IX). Последний нерастворим в 5%-ной соляной кислоте и трудно растворяется в органических растворителях, за исключением диметилформамида. Все три аминогруппы IX реагируют с альдегидами, давая шиффовы основания, что было использовано для доказательства его структуры, и исключения диаминодигидропиридазиновой циклической системы.



Дициантриаминопиррол (IX) реагирует с 1,2- и 1,3-дикарбонильными соединениями с замыканием кольца в пирролтриазины и пирролтриазепины:



РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

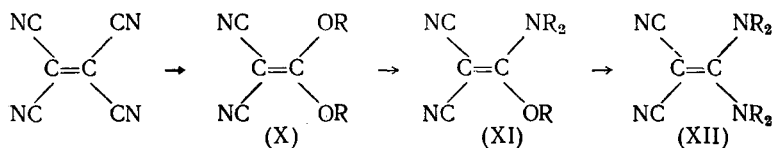
Наряду с присоединением богатых электронами систем в мягких условиях тетрацианэтилен вступает также в реакции замещения с нуклеофильными реагентами, которые могут замещать одну или даже две циан-группы при одном и том же углеродном атоме. Так как до сих пор никаких промежуточных продуктов присоединения не было выделено, то о ходе этих реакций замещения ничего определенного сказать нельзя.

В зависимости от характера атакующей группы нуклеофильного агента образуются продукты взаимодействия с атомом кислорода, азота или углерода, таким образом происходит О-, N- C- ди- или трицианвинилирование.

а. Ди- и три-О-цианвинилирование⁸. Тетрацианэтилен реагирует со спиртами в присутствии мочевины, образуя дицианкетенацетали (X). Роль мочевины не совсем ясна. Так как она дает в растворе с тетра-

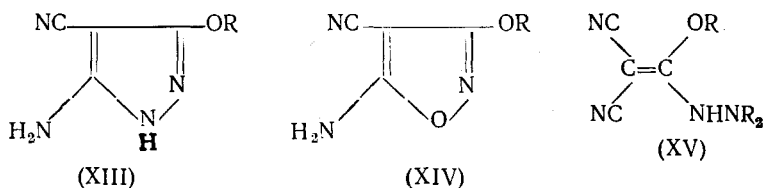
цианэтиленом красный комплекс, то очевидно, что этот промежуточный продукт обуславливает более легкое образование дицианкетенацеталей, чем без катализатора. Получающиеся дицианкетенацетали представляют собой бесцветные вещества, плавящиеся в зависимости от типа заместителя между 50 и 160°.

Дицианкетенацетали вступают с основаниями в дальнейшие реакции замещения; с аммиаком, первичными или вторичными алифатическими аминами образуются дицианаминовиниловый эфир (XI; монозамещение), или дициандиаминоэтилены (XII; дизамещение). Эти ненасыщенные амины представляют собой бесцветные, высокоплавкие вещества. Их можно получить также непосредственно из тетрацианэтилена и оснований. Их amino-группы являются лишь слабо основными. Например, водный раствор дициандиаминоэтилена, плавящегося при 240°, нейтрален.

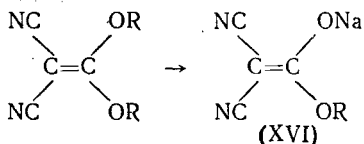


Аминозамещенные дицианэтилены могут применяться как добавки к смазочным маслам и ускорителям при получении каучука. Полимеры из них с диаминами представляют собой высокоплавкие, вязкие, гибкие продукты; они сообщают каландрированным изделиям устойчивость против пятен⁹.

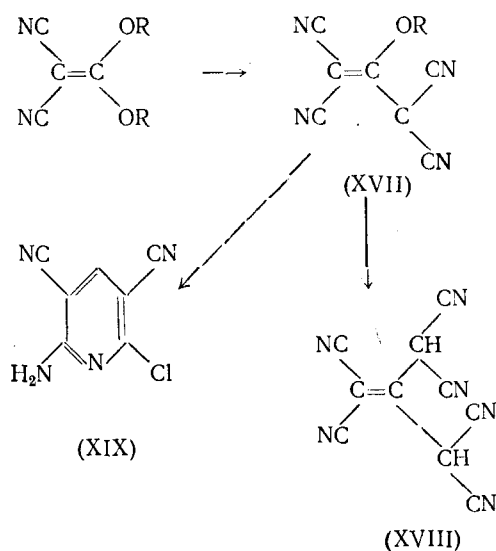
Гидразин и гидроксилламин¹⁰ замещают лишь одну алкокси-группу дицианкетенацеталей с одновременной циклизацией в соответствующие цианалкоксияминопиразолы (XIII) или в цианалкоксияминоизоксазолы (XIV). Нессимметричные дизамещенные гидразины замещают одну алкокси-группу с образованием дицианалкоксивинилгидразинов (XV), неспособных к дальнейшей циклизации



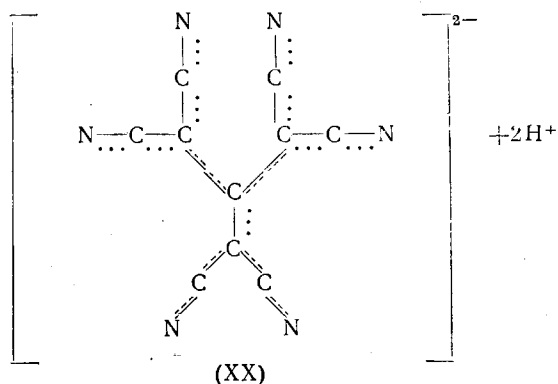
С разбавленным едким натром удастся провести частичное омыление дицианкетенацеталей в енолы дициануксусного эфира (XVI), что является доказательством структуры:



Натриевое производное малонитрила замещает одну или две алкокси-группы дицианкетенацеталей¹¹, причем образуются тетрацианалкоксиипропы (XVII) или дицианметилентетрацианпропан (XVIII). Пропены переходят в полностью замещенные аминодицианалкоксихлорпиридины (XIX) при присоединении соляной кислоты¹² с последующей циклизацией. Пропены и пропан являются сильными кислотами. Пропан (XVIII) такая же сильная кислота, как и серная.



Это обусловлено тем, что его плоский, симметричный анион (XX) в сильной степени стабилизирован за счет резонанса, благодаря равномерному распределению заряда по всей системе; поэтому, соответствующая цианугольная «кислота» (XVIII) проявляет сильную тенденцию к отдаче протонов.



Наряду со свободной дицианметилентетрацианпропановой кислотой получены также многие соли этой двухосновной кислоты.

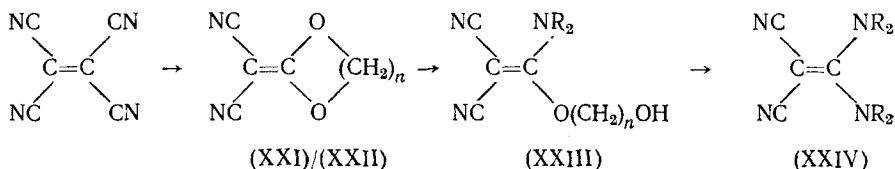
Соли цианугольных кислот легко превращаются в кислоты и обратно обычным путем; кислоты получают большей частью методом ионного обмена (со специальным Амберлитом). Производные алкоксипропена (XVII), например соли тетрацианаминпропена, находят применение как флуоресцирующие пигменты для циферблатов, телефонных дисков и т. п., так как они флуоресцируют при освещении УФ-светом¹³.

Цианпропановые соли служат отвердителями для фотографических эмульсий, при дублировании кожи, а также как светящиеся составы для телевизионных трубок¹⁴.

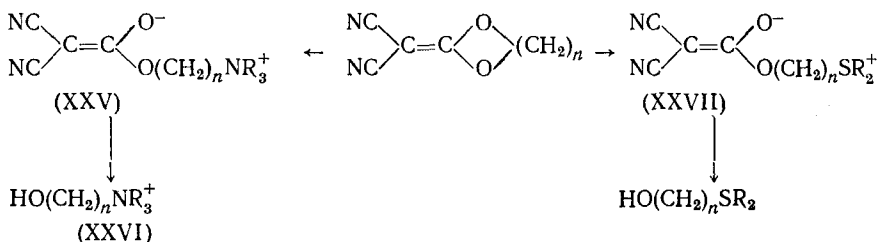
Наряду с одноатомными, многоатомные спирты также могут вступать в реакции замещения с тетрацианэтиленом в присутствии мочевины; с этиленгликолями или триметиленгликолями при дизамещении

образуются циклические дицианкетенацетали с диоксолановыми или, соответственно, диоксановыми циклами (XXI), (XXII).

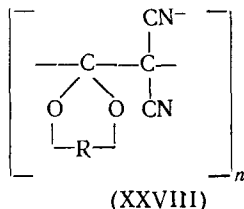
Эти циклические дицианкетенацетали реагируют с аммиаком, первичными и вторичными аминами, образуя дицианоксалькоксивинил-амины (XXIII) или, соответственно, дициандиаминоэтилены (XXIV), аналогично дицианкетенацеталам с «открытой цепью»:



Но циклические дицианкетенацетали реагируют особым образом с третичными аминами, причем происходит раскрытие цикла с разрывом С—О-связи и образование новой С—N-связи; получаются амфотерные соединения (XXV; амфотерный ион). Эти внутренние соли имеют формально¹⁵ отрицательный заряд на кислородном атоме и положительный — на четвертичном атоме азота. То, что возникает новая С—N-связь, доказывается кислотным гидролизом, так как при этом образуется четвертичный алканоламин (XXVI). Аналогичные внутренние соли (XXVII) получают с диалкилсульфидами, причем происходит разрыв С—О-связи и образование С—S-связи.

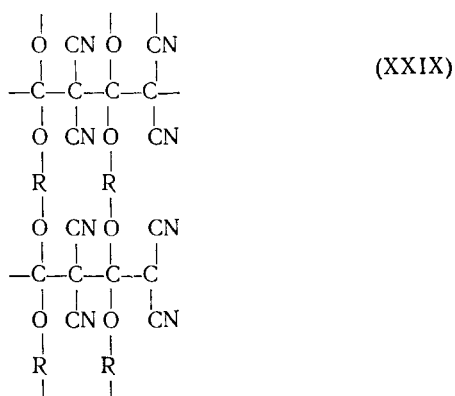


Циклические дицианкетенацетали применяют для получения полимеров: при полимеризации винильного типа с катализаторами они переходят в соответствующие винильные полимеры¹⁶, со структурой звена типа (XXVIII):



Эти полимеры термопластичны, каучукоподобны и применяются как высокоплавкие клеи в переплетном деле. Высокое содержание нитрильных групп делает их стойкими в отношении гниения, что особенно важно при их применении во влажной среде (в тропиках).

Кроме полимеризации винилового типа, некоторые циклические дицианкетенацетали могут также превращаться в полиэфиры, с раскрытием ацетального кольца. Если происходит полимеризация обоих типов, то образуются сшитые продукты (XXIX):



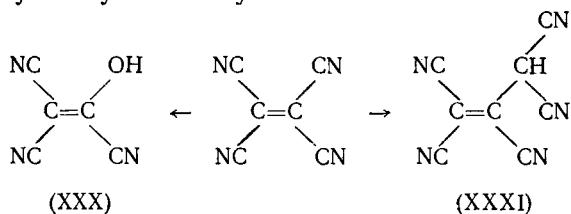
Они нерастворимы и неплавки, их применяют для изготовления изоляторов для электрических нагревателей, телефонных дисков, пуговиц, выключателей и выпарных аппаратов с электрообогревом.

Внутренние соли, образующиеся при обработке циклических дицианкетенацеталей третичными основаниями, применяют для обработки гидрофобного текстиля. Если готовое изделие из полиэфирного волокна «Дакрон» погрузить в горячий 1%-ный раствор 2,2-дициан-1-[2-(триэтиламмоний)-этоксиг] этенолата, удалить избыток раствора центрифугированием и высушить изделие, то при трении не возникает электростатического заряда, тогда как контрольный, необработанный образец заряжается, притягивая вследствие этого частицы грязи, пыли и не может красиво собираться в складки¹⁷.

Внутренние соли, полученные при обработке циклических дицианкетенацеталей диалкилсульфидами, так называемые 2,2-дициан-1-[(диалкилсульфо)алкокси]-этенولات применяют для обнаружения различных типов электромагнитного излучения, например, рентгеновского или γ -излучения, так как они флуоресцируют под действием таких излучений¹⁸.

Тетрацианэтилен в достаточно мягких условиях реагирует только одним молам спирта; при этом получается трицианвиниловый эфир¹⁹.

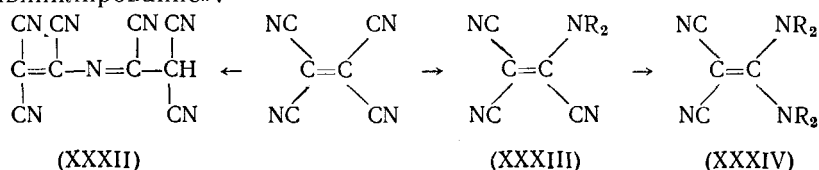
Тетрацианэтилен реагирует не только с О-нуклеофильными реагентами, как спирты и гликоли, но также и с водой¹¹. В подкисленной воде он омыляется в трицианвиниловый спирт (XXX), сильную одноосновную кислоту ($pK_a=1,9$), из которой можно получить многие соли. В ацетоновом растворе, в присутствии пиридина, тетрацианэтилен реагирует с водой с образованием HCN, CO₂ и пентацианпропена (XXXI), одноосновную цианугольную кислоту:



Соли 1,1,2,3,3-пентацианпропена применяют как отвердители фотографических эмульсий и как дубители кожи²⁰.

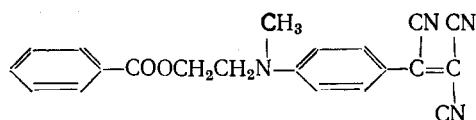
б. *Ди- и три-N-цианвинилирование*. Тетрацианэтилен реагирует ступенчато с основаниями²¹ с замещением одной или двух циан-групп. С аммиаком в ацетоне¹¹ образуется гексацианазептациен (XXXII),

который, в свою очередь, обладает кислотным атомом водорода; свободную кислоту (XXXII) можно выделить в виде красного гидрата и получить из нее соли. С первичными или вторичными аминами происходят ступенчатые реакции замещения²¹, сначала до слабоосновных трицианвиниламинов (XXXIII), бесцветных веществ, а затем — до дициандиаминоэтиленов (XXXIV), которые также можно получить непрямым путем, через дицианкетенацетали, описанные в разделе «О-дицианвинилирование»:

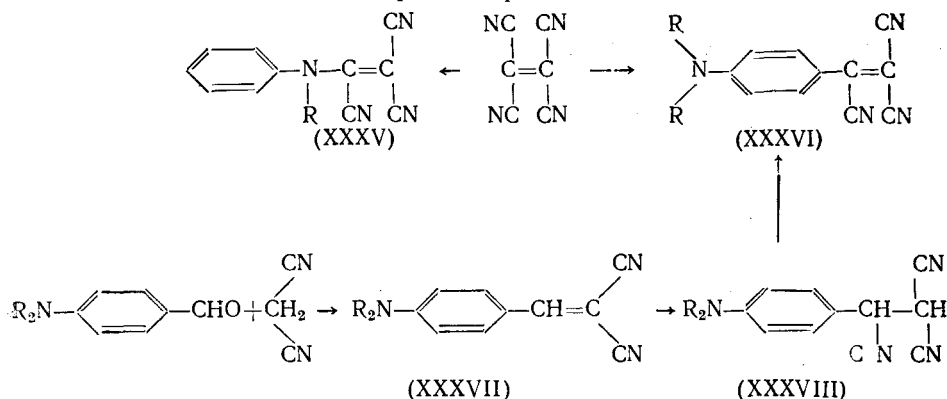


в. *Три-N и С-цианвинилирование.* Наряду с чистым N-ди- и трицианвинилированием также может проходить и С-трицианвинилирование при взаимодействии тетрацианэтилена с ароматическими аминами²¹. Вторичные ароматические амины реагируют, в зависимости от положения заместителей, либо по азоту с образованием трицианвиниламинов (XXXV), либо — по *p*-углероду, с образованием трицианвинилариламинов (XXXVI). Наконец, могут получаться смеси N- и С-трицианвинильных соединений.

Третичные ароматические амины дают, разумеется, только трицианвинилариламины. Их сопряженные системы окрашены, их можно использовать как красители для гидрофобных волокон. Можно получить много представителей; набор красителей охватывает тона от оранжевого до голубого для полиакрилонитрильных и полиэфирных волокон. Представитель красителей красного цвета обладает чрезвычайно универсальными свойствами, имеет следующую структуру:

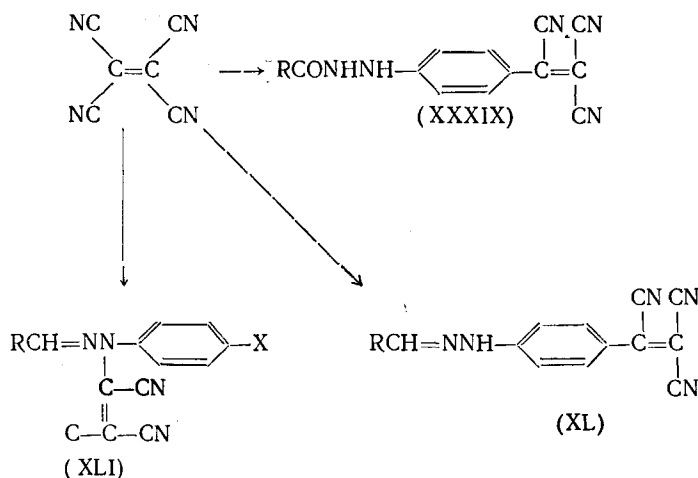


Эти красители можно получить также обычными способами: алкиламинобензальдегид конденсируется с нитрилом малоновой кислоты, к двойной связи продуктов конденсации (XXXVII) присоединяется HCN, и образующееся трицианэтановое производное (XXXVIII) дегидрируется тетраацетатом свинца до трицианариламина:



С N-ацилфенилгидразинами и фенилгидразонами²² тетрацианэтилен реагирует по *p*-углеродному атому бензольного кольца. Таким образом получают N-ацилированные *p*-трицианвинилгидразины (XXXIX) или, соответственно, *p*-трицианвинилфенилгидразоны (XL). Все они окрашены, и последние являются красителями для гидрофобных волокон.

Если *p*-положение в бензольном кольце занято, то фенилгидразоны реагируют по α -азотному атому. Образующиеся таким образом N-трицианвинилфенилгидразоны (XLI) уже не являются сопряженными системами типа вышеописанных *p*-трицианвинилфенилгидразонов. Поэтому они окрашены очень слабо, от желтого до желтовато-оранжевого цвета, и едва ли могут служить красителями.



г. *Три-С-цианвинилирование*²². Тетрацианэтилен вступает в реакции замещения не только с нуклеофильными кислород- и азотсодержащими соединениями, но также с такими ароматическими углеводородами, гетероциклическими и другими соединениями, которые обладают углеродным атомом с высокой электронной плотностью. Так, уже при 20—40° тетрацианэтилен превращается с потерей одной циан-группы и образованием новой С—С-связи в С-трицианвинильные с фенантrenom (положение 9), азуленом (положение 1), пирроколином (положение 1), замещенными пирролами (α -С) и замещенными фенолами (*p*-положение).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Looney, J. R. Downing, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2840 (1958).
2. R. S. Mulliken, Там же, **74**, 811 (1952).
3. R. E. Merrifield, W. D. Phillips, Там же, **80**, 2778 (1958).
4. W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little, C. G. Krespan, Там же, **80**, 2783 (1958).
5. J. K. Williams, Там же, **81**, 4013 (1959).
6. W. J. Middleton, V. A. Engelhardt, B. S. Fisher, Там же, **80**, 2822 (1958).
7. C. L. Dickinson, W. J. Middleton, V. A. Engelhardt, J. Org. Chem., **27**, 2470 (1962).
8. W. J. Middleton, V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2788 (1958).
9. Ам. пат. 2883368 (1954).
10. W. J. Middleton, V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2829 (1958).
11. W. J. Middleton, E. L. Little, D. D. Coffman, V. O. Engelhardt, Там же, **80**, 2795 (1958).
12. E. L. Little, W. J. Middleton, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, Там же, **80**, 2832 (1958).

13. Ам. пат. 2833809 (1955).
14. Ам. пат. 2766246 (1955).
15. Сравни W. Baker, W. D. Ollis, V. D. Poole, J. Chem. Soc., **1949**, 310.
16. Ам. пат. 2980698
17. Ам. пат. 2721206
18. Ам. пат. 2766270
19. C. L. Dickinson, P. W. Wiley, B. C. McKusick, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6133 (1960).
20. Ам. пат. 2766243 (1955).
21. B. C. McKusick, R. E. Heckert, T. L. Cairns, H. F. Mower, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2806 (1958)
22. J. R. Roland, B. C. McKusick, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1652 (1961).

Дополнительная литература, не упомянутая в тексте

23. G. N. Sausen, V. A. Engelhardt, W. J. Middleton, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2815 (1958).
 24. R. A. Carboni, D. D. Coffman, E. G. Howard, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2838 (1958).
 25. H. F. Mower, C. L. Dickinson, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4011 (1959).
 26. C. L. Dickinson, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4367 (1960).
 27. R. M. Sribner, G. N. Sausen, W. W. Prichard, J. Org. Chem., **25**, 1440 (1960).
 28. C. L. Dickinson, D. W. Wiley, B. C. McKusick, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6132 (1960).
 29. R. H. Boyd, J. phys. Chem., **65**, 1834 (1961).
 30. R. H. Boyd, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4290 (1961)
 31. K. Hafner, K.-L. Moritz, Ann. Chem., **650**, 92 (1961).
 32. C. A. Stewart мл., J. Am. Chem. Soc., **84**, 117 (1962)
 33. T. L. Cairns, B. C. McKusick, Angew. Chem., **73**, 520 (1961).
-