

Die Chemie des Tetracyanäthylens*

Von Dr. R. WINKLER

Ciba Aktiengesellschaft, Basel

Summary

The most convenient method for the preparation of tetracyanoethylene is to react dibromomalonitrile with copper powder in boiling benzene solution. The high melting tetracyanoethylene is a mild oxidizing agent and its double bond is highly electron deficient. Thus it acts as an electron acceptor, reacting with systems containing an excess of π -electrons, such

as aromatic hydrocarbons, to form coloured charge transfer complexes. With 1,3-dienes, ketones with α -hydrogen atoms and reducing agents, it gives rise to addition products. With nucleophilic reagents such as alcohols, bases, aromatic hydrocarbons and heterocyclics rich in electrons, it undergoes substitution reactions, whereby one or two nitrile groups may be substituted. Subsequent reactions starting from these different products lead to new heterocyclic systems, strong acids, dyes, luminescent compounds and polymers for different technical applications.

* Vorträge, gehalten am Farbinstitut der Universität Basel am 19. Dezember 1961 und am Chemischen Institut der Universität Bern am 13. Juli 1962.

Einleitung¹

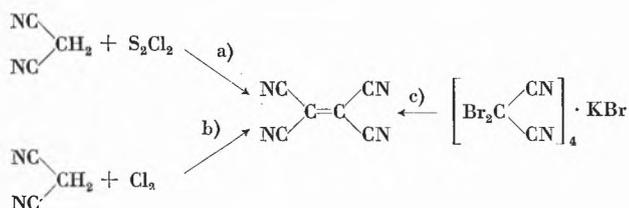
Seit dem Jahr 1958 publiziert das Central Research Department, Experimental Station, der E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington (Delaware), Arbeiten über Tetracyanäthylen. Es sind bis heute 22 Arbeiten erschienen, die hier größtenteils kurz referiert oder zitiert werden sollen. Zunächst sei die Rede von den Synthesemöglichkeiten, dann den Eigenschaften und schließlich der chemischen Reaktivität des Tetracyanäthylens, seiner Folgeprodukte und ihrer technischen Verwendung.

Synthesen des Tetracyanäthylens

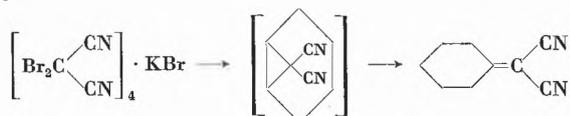
Die älteren Synthesen gehen von Malonitril aus:

- Mit Schwefelchlorür geht dieses bei 8stündigem Rückfluß im Chloroform-Tetrachloräthan-Gemisch in Roh-tetracyanäthylen über, das nach Sublimation und zweimaliger Chlorbenzolkristallisation in 17% Ausbeute der Theorie rein anfällt.
- mit Chlorgas bei 450° im Durchsatzrohr wird Malonitril chloriert, und unter anschließender Dehydrochlorierung entsteht – nach Chlorbenzolkristallisation – in 31% Ausbeute der Theorie ebenso Reintetracyanäthylen.

Die neuere beste Herstellungsmethode c) geht aber vom Dibrommalonitril-Kaliumbromid-Komplex aus. Dieser bildet sich beim Bromieren von Malonitril in wäßriger Kaliumbromid-Lösung. Der getrocknete Komplex wird mit Kupferpulver in Benzol 8 Stunden lang gekocht und gibt so die höchste Ausbeute an Tetracyanäthylen, nämlich etwa 60% d. Th. Auf diesem Wege wurde daher die Substanz für alle weiteren Umsetzungen hergestellt.



Wird bei dieser letzteren Reaktion das Lösungsmittel Benzol durch Cyclohexen ersetzt, so entsteht zu 15% d. Th. Cyclohexyldenmalonitril, was auf eine Reaktion über Dicyancarben hindeutet, welches sich an die Cyclohexendoppelbindung anlagern könnte; das bizyklische Addukt würde sich in Cyclohexyldenmalonitril umlagern:



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, W. J. MIDDLETON, R. M. SRIBNER, C. W. THEOBALD und H. E. WINBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2775.

Eigenschaften

Tetracyanäthylen bildet ein farbloses kristallines Pulver, welches bei 198 bis 200° schmilzt. Es ist feuchtigkeitsempfindlich und riecht in feuchter Umgebung nach Blausäure. Die Elementaranalyse und die Molekulargewichtsbestimmung passen auf C₆N₄. Die Verbrennungswärme für den Übergang in CO₂ + N₂ beträgt 722 kcal/Mol. Die Substanz beginnt bei Atmosphärendruck bereits unterhalb 120° zu sublimieren; die Sublimationswärme beträgt 19 kcal/Mol. Im Infrarot erkennt man klar die Banden für ein konjugiertes ungesättigtes Nitrilsystem^{2a}.

Die Substanz zeichnet sich durch eine hohe thermische Stabilität aus; so sublimiert sie bei 600° und 3 mm Hg unverändert und zerfällt beim Erhitzen auf 1000° bei Atmosphärendruck nur zur Hälfte in Dicyan.

Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bildet Tetracyanäthylen Farbkomplexe: Die Lösungen in Benzol sind gelb, in Toluol orange, in Xylol rot, usw.

Farbkomplexe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen

Die bereits erwähnte Erscheinung der Ausbildung farbiger Lösungen des Tetracyanäthylens in aromatischen Kohlenwasserstoffen wird durch die Autoren nach einer Theorie von MULLIKEN^{2b} interpretiert: Hiernach kommt es zu Farberscheinungen durch Ausbildung sogenannter π-Komplexe zwischen Tetracyanäthylen, der π-Säure, und den aromatischen Kohlenwasserstoffen, den π-Basen. Die π-Säure ist Elektronenakzeptor, die π-Base Elektronendonator. Die Farberscheinung wird als Partialübergang eines π-Elektrons vom Aromaten (der π-Base) auf das Tetracyanäthylen (die π-Säure) erklärt.

Durch Konstanthalten einer π-Base und Variieren der auf sie zur Einwirkung gelangenden π-Säuren, oder umgekehrt, können π-Basen- und π-Säure-Stärkereihen aufgestellt werden. Hierbei hat sich gezeigt, daß Tetracyanäthylen die stärkste bekannte π-Säure ist; z. B. sind Chloranil oder Maleinsäureanhydrid schwächere π-Säuren^{2c}.

Diese Eigenschaft, Farbkomplexe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden zu können, ist bereits ein Anzeichen für das weitere chemische Verhalten des Tetracyanäthylens: Seine Doppelbindung ist offenbar dermaßen elektronenarm, daß es mit elektronenreichen Systemen alle Übergänge von einfachem «Charge-transfer» über chemische Addition bis zur Substitution mit nucleophilen Reagenzien erfahren kann.

Additionsreaktionen

Tetracyanäthylen addiert 1,3-Diene, Ketone mit α-Wasserstoffatomen und Reduktionsmittel sehr leicht unter milden Bedingungen³:

^{2a} CATHARINE E. LOONEY und J. R. DOWNING, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2840.

^{2b} R. S. MULLIKEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 811.

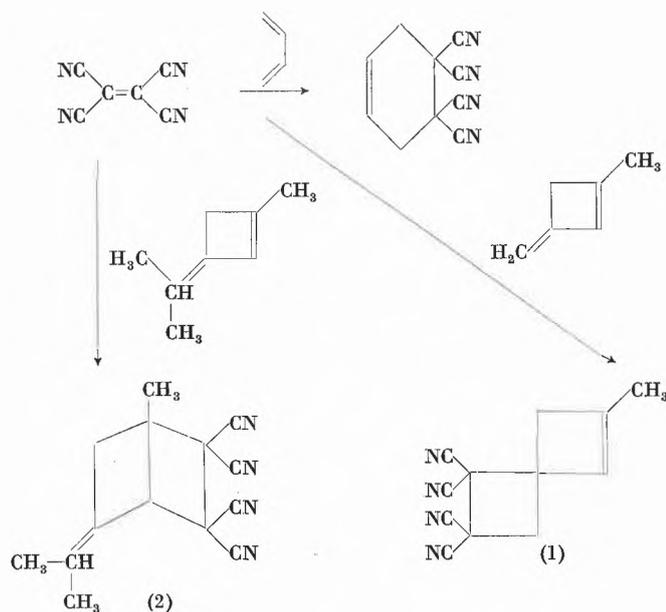
^{2c} R. E. MERRIFIELD und W. D. PHILLIPS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2778.

³ W. J. MIDDLETON, R. E. HECKERT, E. L. LITTLE und C. G. KRESPAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2783.

a) Addition an 1,3-Diene

Tetracyanäthylen reagiert bereits bei Zimmertemperatur prompt mit einfachen aliphatischen 1,3-Dienen wie Butadien, Isopren, Chloropren usw. und gibt die zugehörigen 1,4-Addukte, die Tetracyanocyclohexene, in hohen Ausbeuten. Auch mit anderen Dienen reagiert es rascher als z. B. Maleinsäureanhydrid. Anthracen (π -Base) gibt in Benzollösung mit Tetracyanäthylen (π -Säure) bei Zimmertemperatur zunächst den gelösten, grünen π -Komplex, der nach einiger Zeit verschwindet, um ins farblose Anthracen-Tetracyanäthylen-Diels-Alder-Addukt überzugehen, das aus der farblos gewordenen Lösung innert Minuten ausfällt.

Mit zyklischen 1,3-Dienen, bei denen 1,4-Addition eines Dienophils die Bredtsche Regel verletzen würde, reagiert Tetracyanäthylen unter 1,2-Addition, läßt also die weniger reaktionsfähige zweite Doppelbindung am Dien bestehen. So reagiert es mit 1-Methyl-3-methylen-cyclobuten-1 an der semizyklischen Doppelbindung und geht in ein Spirohepten (1) über. Ist die semizyklische Doppelbindung stark abgeschirmt, wie z. B. im 1-Methyl-3-isopropyliden-cyclobuten-1, dann findet 1,2-Addition an der Ringdoppelbindung statt; es entsteht also ein (2,0,2)-Bicyklus der Struktur (2), dessen Isopropylidenseitenkette durch Ozonolyse als Aceton nachgewiesen wurde^{3a}.



b) Addition an Ketone mit α -Wasserstoffatomen

Tetracyanäthylen addiert bereits bei Zimmertemperatur, am besten unter Bortrifluorid-Katalyse oder bei Gegenwart von besonders reinem, feinverteiltem Silber, sogenanntem «Molecular Silver», α -Wasserstoffatome tragende Ketone, die dabei in Tetracyanpropylketone übergehen. Diese sind farblose, kristalline Substanzen,

die ein saures Wasserstoffatom enthalten und als Mono-säuren eine Reihe von Salzen bilden können.



Diese allgemein bekannte Eigenschaft der leichten Abdissoziierbarkeit von Wasserstoffionen von solchen C-Atomen, die zwischen zwei Nitrilgruppen stehen, wird in der Folge in der Chemie der hier noch ausführlicher zu behandelnden Tetracyanäthane eine große Rolle spielen und noch öfters Gelegenheit geben, über sehr starke Säuren (in der Größenordnung von Mineralsäuren) zu sprechen.

c) Reduktionen

Mittels katalytisch angeregtem Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Mercaptanen, Jodwasserstoff und anderen Reduktionsmitteln geht Tetracyanäthylen in Tetracyanäthan über. Am besten gelingt die Reduktion mit Mercaptoessigsäure; dabei erfolgt die Aufarbeitung durch Austragen auf Wasser, wodurch Tetracyanäthan ausfällt, während überschüssiges Reduktionsmittel und gebildetes Disulfid im Wasser gelöst bleiben. Tetracyanäthan kann mittels Bleioxyden, Kupferoxyden, Eisen-III-salzen oder Schwefel in Lösungsmitteln wiederum zum Tetracyanäthylen oxydiert werden.

Tetracyanäthan ist eine zweibasische Säure, und es lassen sich Neutralsalze und saure Salze daraus herstellen. Es ist thermisch weniger beständig als Tetracyanäthylen und zersetzt sich ungeschmolzen bei 165°.

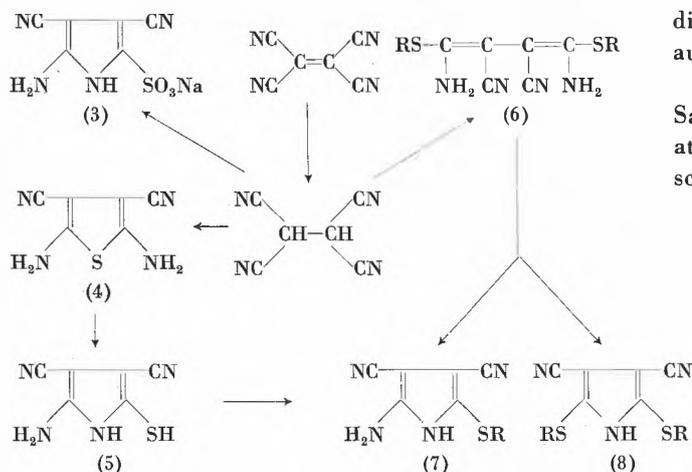
Interessant ist das Reaktionsverhalten des Tetracyanäthans. In wäßriger Lösung addiert es Natriumhydrogensulfit an eine Nitrilgruppe und zyklisiert zu einer Dicyan-amino-pyrrolsulfosäure (3). Schwefelwasserstoff wird bei Pyridinkatalyse über die Enden des Systems in der Weise addiert, daß es zur Ausbildung von Dicyan-diamino-thiophen kommt (4). Die Reaktion kann auch in einem Gang vom Tetracyanäthylen aus erfolgen: Ein erstes Mol Schwefelwasserstoff wird dabei zur Reduktion des Tetracyanäthylens zum Tetracyanäthan verwendet, und mit einem zweiten Mol erfolgt nach Zugabe von Pyridin der Ringschluß (Thiophenbildung). So entsteht dieses neue, stabile Dicyan-diamino-thiophen in hoher Ausbeute und Reinheit. Es schmilzt bei 240°, ist unlöslich in verdünnter Säure, jedoch acylierbar, gibt farbige Schiff'sche Basen und unterscheidet sich durch seine hohe Beständigkeit stark von anderen Amino-thiophenen, die keine den Thiophenkern elektronenärmer machenden Substituenten (wie Cyangruppen) tragen. Bei kurzem Erwärmen in verdünnter Natronlauge geht es unter Ringöffnung und Rezyklisierung in Lösung. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt das entsprechende Dicyan-amino-mercapto-pyrrol aus (5).

Mercaptane werden – ebenfalls unter Pyridinkatalyse – doppelt an die Enden des Tetracyanäthans addiert und

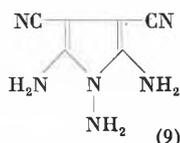
^{3a} J. K. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 4013.

geben hochsubstituierte Cyan-amino-mercaptobutadiene (6). Diese sind recht stabil, schmelzen meist oberhalb 150° und sind farblos.

Säurekatalyse zyklisiert sie entweder zu Dicyan-amino-alkylmercapto-pyrrolen (7; Austritt von Mercaptan) oder zu Dicyan-dialkylmercapto-pyrrolen (8; Austritt von Ammoniak). Erstere sind auch aus dem oben beschriebenen Dicyan-amino-mercapto-pyrrol (5) mittels Alkyljodid in Bicarbonatlösung zugänglich⁴.

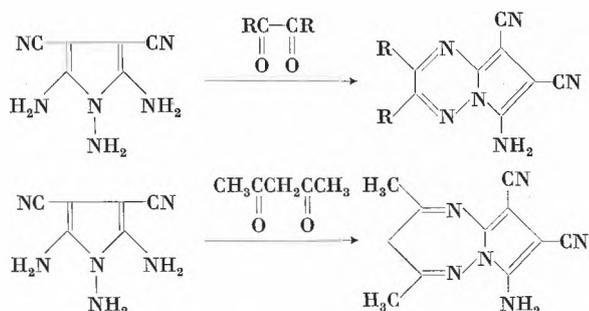


Ein Analogiebeispiel zur Bildung von (4) stellt die Reaktion von Tetracyanäthan mit Hydrazinhydrat dar⁵: Es entsteht ein Dicyan-triamino-pyrrol (9). Dieses ist unlöslich in 5% HCl-Lösung und schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Dimethylformamid. Alle



drei Aminogruppen von (9) reagieren mit Aldehyden zu Schiffschen Basen, was zum Strukturbeweis herangezogen wurde und ein Diamino-dihydro-pyridazin-ring-system ausschließt.

Das Dicyan-triamino-pyrrol (9) reagiert weiter mit 1,2- und 1,3-Dicarbonylverbindungen unter Ringschluß zu Pyrrolotriazinen und Pyrrolotriazepinen:



⁴ W. J. MIDDLETON, V. A. ENGELHARDT und B. S. FISHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2822.

⁵ C. L. DICKINSON, W. J. MIDDLETON und V. A. ENGELHARDT, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 2470.

Substitutionsreaktionen

Neben der Addition von elektronenreichen Systemen, wie 1,3-Dienen, und anderen Verbindungen unter milden Bedingungen geht Tetracyanäthylen aber auch eine Reihe von Substitutionsreaktionen mit nucleophilen Reagenzien ein, die eine oder gar zwei Cyanogruppen am gleichen Kohlenstoffatom ersetzen können. Da bisher keine intermediären Addukte als Zwischenstufen gefaßt werden konnten, kann über den Reaktionsablauf dieser Substitutionsreaktionen noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden.

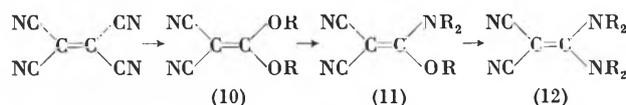
Je nachdem, ob der nucleophile Partner mit einem Sauerstoff-, einem Stickstoff- oder einem Kohlenstoffatom substituierend eingreift, unterscheiden wir zwischen O-, N- und C-Di- bzw. Tricyanvinylierungen.

a) O-Di- und Tricyanvinylierungen⁶

Tetracyanäthylen reagiert mit Alkoholen unter Harnstoffkatalyse zu Dicyanketenacetalen (10). Die Rolle des Harnstoffes ist nicht genau bekannt. Da er aber in Lösung mit Tetracyanäthylen einen roten Komplex gibt, scheint es, daß dieses Zwischenprodukt bewirkt, daß die Dicyanketenacetalbildung bei Harnstoffgegenwart besser verläuft als ohne Katalysator. Die hergestellten Dicyanketenacetale sind farblose Körper und schmelzen je nach der Art der Substituenten zwischen 50 und 160°.

Dicyanketenacetale gehen mit Basen leicht weitere Substitutionsreaktionen ein: Mit NH₃, primären oder sekundären aliphatischen Aminen entstehen Dicyan-amino-vinyläther (11; einfacher Umsatz) bzw. Dicyan-diaminoäthylene (12; doppelter Umsatz). Diese ungesättigten Amine sind farblose, hochschmelzende Substanzen. Sie sind auch direkt aus Tetracyanäthylen und Basen zugänglich (siehe weiter unten). Ihre Aminogruppen sind nur noch schwach basisch. Z. B. schmilzt Dicyan-diamino-äthylen bei 240°, und seine wäßrige Lösung reagiert neutral.

Diese aminosubstituierten Dicyanäthylene werden verwendet als Zusätze für Schmieröle und Beschleuniger bei der Gummibereitung. Polymere davon mit länger-kettigen Diaminen sind hochschmelzende, zähe, biegsame Produkte: Auf Stoffe aufkalandriert, machen sie diese fleckfest⁷.



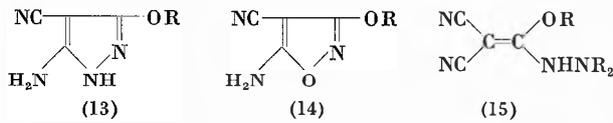
Hydrazin und Hydroxylamin⁸ substituieren nur eine Alkoxygruppe der Dicyanketenacetale und zyklisieren gleichzeitig zum entsprechenden Cyan-alkoxy-amino-

⁶ W. J. MIDDLETON und V. A. ENGELHARDT, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2788.

⁷ US Pat. 2 883 368 (1954).

⁸ W. J. MIDDLETON und V. A. ENGELHARDT, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2829.

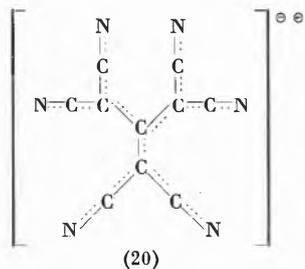
pyrazol (13) bzw. Cyan-alkoxy-amino-isoxazol (14). Unsymmetrisch doppelt substituierte Hydrazine substituieren eine Alkoxygruppe, können dann aber nicht mehr zyklisieren, weshalb Dicyan-alkoxy-vinyl-hydrazine (15) entstehen.



Mit verdünnter Natronlauge gelingt die Partialverseifung der Dicyanketenacetale zu den Enolen der Dicyanessigester (16; Strukturnachweis).



Natriummalonitril substituiert eine oder zwei Alkoxygruppen der Dicyanketenacetale⁹, wobei Tetracyanalkoxypropene (17) bzw. Dicyanmethylen-tetracyanpropan entstehen (18). Die Propene gehen unter Salzsäureaddition¹⁰ und Zyklisierung in totalsubstituierte Amino-dicyan-alkoxy-chlor-pyridine (19) über. Propene und Propan zeichnen sich durch hohe Acidität aus. Das Propan (18) ist so sauer wie Schwefelsäure. Das rührt daher, daß sein ebenes, symmetrisches Anion (20) durch hohe Ladungsverteilung über das ganze System sehr stark resonanzstabilisiert ist und daher die zugehörige «Cyankohlenstoffsäure» (18) große Tendenz zur Abgabe von Protonen zeigt.



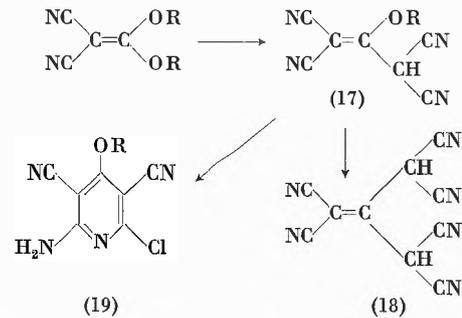
Neben der freien «Dicyanmethylen-tetracyanpropan-säure» sind auch viele Salze dieser zweibasischen Säure hergestellt worden.

Die Salze dieser und anderer noch zu besprechender «Cyankohlenstoffsäuren» können auf übliche Art und Weise ineinander übergeführt werden; die Säuren werden aus den Salzen meist mittels Ionenaustauschtechnik (speziell Amberlite) gewonnen. Derivate der Alkoxypropene (17), z.B. Tetracyanaminopropensalze, finden Verwendung als fluoreszierende Pigmente

⁹ W. J. MIDDLETON, E. L. LITTLE, D. D. COFFMAN und V. A. ENGELHARDT, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2795.

¹⁰ E. L. LITTLE, W. J. MIDDLETON, D. D. COFFMAN, V. A. ENGELHARDT und G. N. SAUSEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2832.

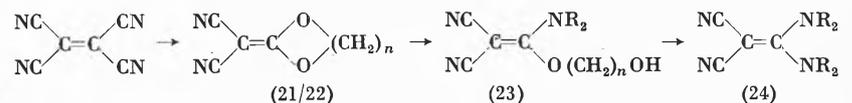
in Zifferblättern, für Wählscheiben usw., da sie bei Bestrahlung mit UV-Licht lumineszieren¹¹.



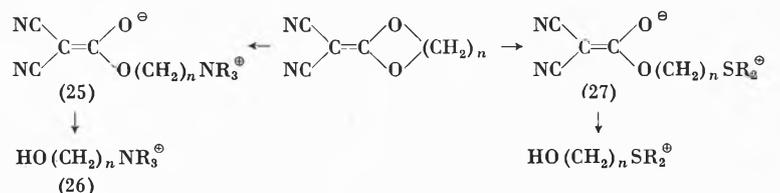
Die Cyanpropansalze (18) sind Härter für photographische Emulsionen, Ledergerbemittel und dienen auch als Leuchtstoffe für Televisionsröhren¹².

Neben einwertigen gehen auch mehrwertige Alkohole die harnstoffkatalysierte Substitution am Tetracyanäthylen ein: Mit Äthylenglykolen bzw. Trimethylenglykolen entstehen unter doppeltem Umsatz die entsprechenden zyklischen Dicyanketenacetale mit Dioxolan- bzw. Dioxanringen (21/22).

Diese zyklischen Dicyanketenacetale reagieren mit NH₃, primären und sekundären Aminen unter einfacher oder doppelter Substitution zu den entsprechenden Dicyan-oxalkoxy-vinyl-aminen (23) bzw. den Dicyan-diamino-äthylenen (24) ähnlich wie die «offenkettigen» Dicyanketenacetale.



Die zyklischen Dicyanketenacetale reagieren aber interessanterweise auch mit tertiären Aminen, wobei Ringöffnung mit Bruch einer C-O-Bindung und Bildung einer neuen C-N-Bindung stattfindet: Es entstehen amphotere Verbindungen (25; Zwitterion). Diese inneren Salze tragen formal¹³ eine negative Ladung am Sauerstoff- und eine positive am (damit quaternär gewordenen) Stickstoffatom. Daß eine neue C-N-Bindung entstanden ist, läßt sich durch saure Hydrolyse nachweisen, da diese quaternäre Alkanolamine liefert (26). Ähnliche innere Salze (27) entstehen mit Dialkylsulfiden, wobei C-O-Ringbruch und Bildung einer C-S-Bindung stattfinden.



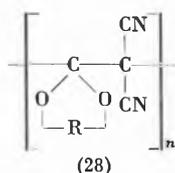
¹¹ US Pat. 2833809 (1955).

¹² US Pat. 2766246 (1955).

¹³ Vgl. BAKER et al., *J. Chem. Soc.* 1949, 310.

Die zyklischen Dicyanetenacetale finden Verwendung zur Herstellung von Polymeren: Mittels Vinyltyp-Polymerisationskatalysatoren gehen sie in die entsprechenden Vinylpolymeren über¹⁴, mit der Hauptstruktur (28).

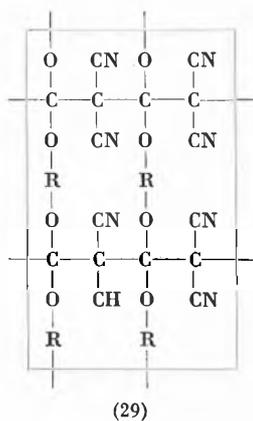
Diese sind thermoplastisch, gummiartig und werden als heißschmelzende Klebemittel beim Buchbinden ver-



wendet. Ihr hoher Cyangehalt macht sie gegen Fäulnis, speziell in feuchter Umgebung (Tropen), widerstandsfähig.

Zusätzlich zu dieser Vinyltyppolymerisation können gewisse zyklische Dicyanetenacetale auch Polyäthertypbildungen unter Ringöffnung des Acetalrings ergeben. Finden beide Reaktionen statt, so entstehen vernetzte Gebilde (29). Diese sind unlöslich und unerschmelzbar und werden als Isolatoren für elektrische Heizkörper, Wählscheiben, Knöpfe, Schalter und für elektrische Kochapparate verwendet.

Die inneren Salze, die bei der Behandlung der zyklischen Dicyanetenacetale mit tertiären Basen entstehen, werden als antistatische Agenzien für hydrophobe



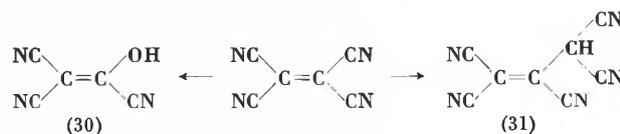
Textilien verwendet. Wird z. B. ein Fertigfabrikat aus «Dacron»-Polyester-Faser in eine heiße 1 prozentige Lösung von 2,2-Dicyan-1-(2-[triäthyl-ammonium-]äthoxy-)äthenolat eingetaucht, die überschüssige Lösung abzentrifugiert und das Fabrikat getrocknet, so zeigt es beim Reiben mit Wolle, Haar, Plasticmaterialien u. a. m. keine elektrostatische Aufladung mehr, während ein unbehandeltes Kontrollfabrikat sich auflädt, dadurch Schmutzpartikel und Staub anzieht und auch nicht mehr schön in Falten gelegt werden kann¹⁵.

Die inneren Salze, die bei der Behandlung der zyklischen Dicyanetenacetale mit Dialkylsulfiden entste-

hen, also die sogenannten 2,2-Dicyan-1-([dialkylsulfonium-]alkoxy-)äthenolate, werden zum Nachweis von verschiedenen Typen elektromagnetischer Strahlung, z. B. Röntgenstrahlung oder Gammastrahlung, verwendet, da sie unter dem Einfluß solcher Strahlung fluoreszieren¹⁶.

Tetracyanäthylen reagiert unter genügend schonenden Bedingungen auch mit nur einem Mol Alkohol; hierbei entstehen Tricyanvinyläther¹⁷.

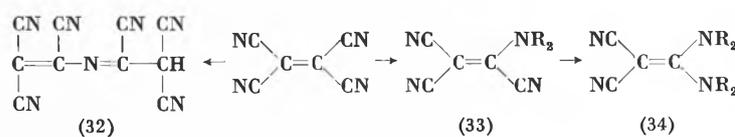
Tetracyanäthylen reagiert nicht nur mit O-Nucleophilen, wie Alkoholen und Glykolen, sondern auch mit Wasser⁹. In saurem Wasser verseift es zu Tricyanvinylalkohol (30), einer starken einbasischen Säure ($pK_a = 1,9$), von der wiederum mehrere Salze hergestellt wurden. In Acetonlösung bei Gegenwart von Pyridin reagiert Tetracyanäthylen mit wenig Wasser unter HCN- und CO₂-Entwicklung zum Pentacyanpropen (31), einer einbasischen «Cyankohlenstoffsäure».



Die Salze des 1,1,2,3,3-Pentacyanpropens finden Verwendung als Härter für photographische Emulsionen und als Ledergerbemittel¹⁸.

b) N-Di- und Tricyanvinylierungen

Tetracyanäthylen reagiert mit Basen¹⁹ stufenweise unter Substitution einer oder zweier Cyangruppen. Mit Ammoniak in Aceton⁹ bildet sich das Hexacyanazapentadien (32), das wiederum ein saures Wasserstoffatom trägt; die freie Säure (32) kann als rotes Hydrat isoliert werden, woraus die Salze hergestellt werden. Mit primären oder sekundären Aminen erfolgen stufenweise



Substitutionen¹⁹, zunächst zu den schwachbasischen Tricyanvinylaminen (33), farblosen Festkörpern, dann zu den Dicyan-diaminoäthylenen (34), die auch indirekt über die unter «O-Dicyanvinylierungen» beschriebenen Dicyanetenacetale zugänglich sind.

c) N- und C-Tricyanvinylierungen

Neben reinen N-Di- und Tricyanvinylierungen kommen nun aber beim Umsatz von Tetracyanäthylen mit aromatischen Aminen auch C-Tricyanvinylierungen

¹⁶ US Pat. 2 766 270.

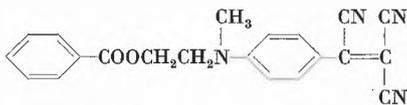
¹⁷ C. L. Dickinson, D. W. WILEY und B. C. MCKUSICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 6133, Fußnote 11.

¹⁸ US Pat. 2 766 243 (1955).

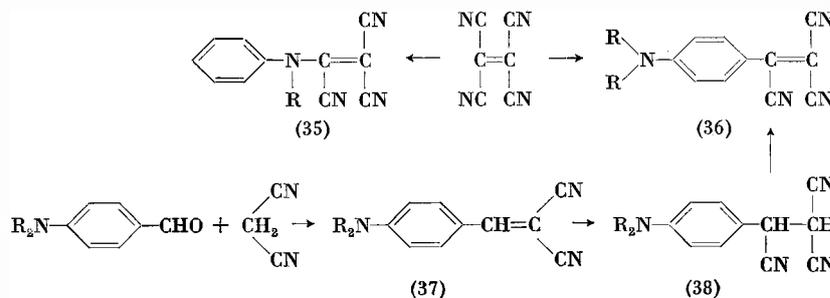
¹⁴ US Pat. 2 980 698.

¹⁵ US Pat. 2 721 206.

vor¹⁹. So reagieren sekundäre aromatische Amine je nach der Stellung ihrer Substituenten entweder am Stickstoff unter Bildung von Tricyanvinylaminen (35) oder am *p*-Kohlenstoff unter Bildung von Tricyanvinylarylaminen (36). Schließlich können auch Gemische von N- und C-Tricyanvinylverbindungen entstehen. Tertiäre aromatische Amine geben natürlich nur Tricyanvinylarylamine. Die langen konjugierten Systeme der Tricyanvinylarylamine sind farbig. Sie stellen Farbstoffe für die hydrophoben Fasern dar. Es sind viele Vertreter hergestellt worden; das Farbstoffsortiment umfaßt Töne von Orange bis Blau für die Polyacrylnitril- und die Polyesterfaser. Ein roter Vertreter mit außerordentlich günstigen *all-round*-Eigenschaften hat folgende Struktur:



Diese Farbstoffe sind auch auf konventionellem Wege zugänglich: Alkylamino-benzaldehyd wird mit Malonitril kondensiert, an die Doppelbindung des Kondensationsproduktes (37) wird HCN angelagert und das entstandene Tricyanäthanderivat (38) mittels Bleitetraacetat zum Tricyanvinylarylammin dehydriert.

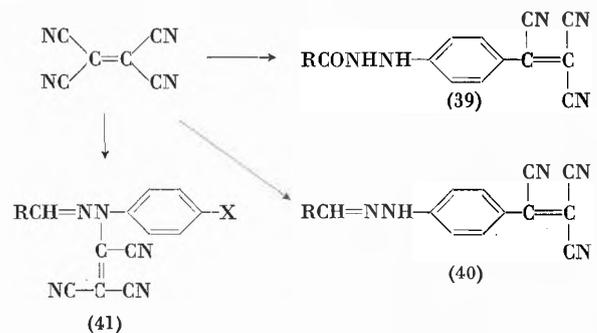


Mit N-Acyl-phenylhydrazinen und Phenylhydrazonen²⁰ reagiert Tetracyanäthylen am *p*-Kohlenstoffatom des stickstoffhaltigen Kerns. So entstehen N-acylierte *p*-Tricyanvinylarylhidrazine (39) bzw. *p*-Tricyanvinylphenylhydrazone (40). Sie sind farbig, und letztere sind Farbstoffe für die hydrophoben Fasern.

Ist bei den Phenylhydrazonen die *p*-Stellung des N-haltigen Ringes besetzt, so findet die Tricyanvinylierung am Stickstoff am Kern statt. Die so gebildeten N-Tricyanvinyl-phenylhydrazone (41) haben nicht mehr das lange konjugierte System der oben beschriebenen *p*-Tricyanvinylphenylhydrazone. Sie sind daher nur noch gelb bis gelborange gefärbt und haben als Farbstoffe kaum Bedeutung erlangt.

¹⁹ B. C. MCKUSICK, R. E. HECKERT, T. L. CAIRNS, D. D. COFFMAN und H. F. MOWER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2806.

²⁰ J. R. ROLAND und B. C. MCKUSICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1652.



d) C-Tricyanvinylierungen²⁰

Tetracyanäthylen reagiert unter Substitution nicht nur mit nucleophilen Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen, sondern auch mit solchen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Heterozyklen und anderen Verbindungen, die ein Kohlenstoffatom mit hoher Elektronendichte besitzen. So gibt Tetracyanäthylen bereits bei 20 bis 40° unter Verlust einer Cyanogruppe und Ausbildung einer neuen C-C-Bindung die C-Tricyanvinyllderivate mit folgenden Verbindungen: Phenanthren (9-Stellung), Azulen (1-Stellung), Pyrrocolin (1-Stellung), subst. Pyrrole (α -C) und subst. Phenole (*p*-Stellung).

Weitere Literatur

- 1 *Tricyanoethylenes*: G. N. SAUSEN, V. A. ENGELHARDT und W. J. MIDDLETON, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2815.
- 2 *Malononitril Dimer*: R. A. CARBONI, D. D. COFFMAN und E. G. HOWARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2838.
- 3 *N-(2,2-Dicyano-1-alkoxyvinyl)-imidoyl chlorides and their reactions*: H. F. MOWER und C. L. DICKINSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 4011.
- 4 *A New Synthesis of 3,4-Dicyano-2(1H)-pyridones*: C. L. DICKINSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 4367.
- 5 *1,1,2,2-Tetracyanocyclopropane*: R. M. SRIBNER, G. N. SAUSEN und W. W. PRICHARD, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 1440.
- 6 *Tricyanoethylene and Tricyanovinylchloride*: C. L. DICKINSON, D. W. WILEY und B. C. MCKUSICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 6132.
- 7 *Solution conductance of cyanocarbon salts*: R. H. BOYD, *J. Physic. Chem.* 65 (1961) 1834.
- 8 *Strenghts of cyanocarbon acids and an H-acidity scale for concentrated acid solutions*: R. H. BOYD, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4290.
- 9 *Azulen- π -Komplexe*: HAFNER und MORITZ, *Ann.* 650 (1961) 92.
- 10 *Competing cyclobutane formation and Diels-Alder reaction*: STEWART, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 117.
- 11 *Cyankohlenstoffchemie*: T. L. CAIRNS und B. C. MCKUSICK, *Angew. Chem.* 73 (1961) 520.