

Der elektronegtivierende Effekt der Cyansubstitution am Kohlenstoffatom*

Von K. WALLENFELS

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau

Summary

Cyanosubstitution of carbon atoms changes certain characteristic properties of many compounds in a similar way as do heteroatoms at the same place. A number of examples are given from the literature for the effects of $\begin{matrix} & \text{CN} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{C} \\ & \diagup \quad \diagdown \\ & \text{CN} \end{matrix}$ and O respectively as structure elements in different compounds. Pairs of compounds containing $\begin{matrix} & \text{CN} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{C} \\ & \diagup \quad \diagdown \\ & \text{CN} \end{matrix}$ and =N- at the same place in the molecule have been synthesized and are compared with respect to physical and chemical properties. The principle of similarity holds as long as the cyanosubstitution does not add to the possibilities for new mesomeric forms by taking over negative charges in dipolar canonic structures.

Was ich im folgenden mitteilen möchte, ist als Antwort auf eine Frage zu betrachten, die mir von R. WIZINGER im Anschluß an einen Bericht über Arbeiten auf dem Gebiet der Cyankohlenstoffchemie gestellt wurde¹. Er erinnerte daran, daß es eine alte Erfahrung in der Farbenchemie sei, daß die Strukturelemente =C-CN und =N- in vielen Fällen austauschbar seien, ohne wesentliche Änderungen im Farb- oder sonstigen Charakter der Verbindungen zu bewirken.

Der erste, der dies feststellte, war PAUL EHRLICH. Er verglich die Eigenschaften von Pyronin- und Acridiniumfarbstoffen und stellte fest: «Die Atomgruppe =C-CN in orthochinoiden Farbstoffen übt auf die Nuance den gleichen Einfluß aus wie ein Ringstickstoff =N- »².

Grundlage dieser Betrachtungen waren die in Abb. 1 abgebildeten Strukturen. Es ist zweifellos reizvoll, dieses von PAUL EHRLICH zuerst gesehene qualitative Prinzip an einer größeren Zahl von Verbindungen zu untersuchen und seine theoretischen und praktischen Grenzen zu diskutieren.

Versuchsweise kann man das Prinzip auch auf Sauerstoff und eventuell auf Halogen ausdehnen und Beispiele dafür finden, daß diesen die Gruppen -C(CN)_2 bzw. -C(CN)_3 qualitativ entsprechen. Der Elektronegativitätsreihe der ersten Serie des Periodensystems N, O, F entspräche dann die Sequenz =C-CN , -C(CN)_2 , -C(CN)_3 der cyansubstituierten C-Atome. Obwohl unsere eigenen Erfahrungen nur die Analogie =N- und =C-CN betreffen, sei es mir gestattet, noch etwas über die Erweiterung der EHRLICHschen Regel zu spekulieren. Hierbei beschränke ich mich auf den Vergleich der Wirkung der Strukturelemente -O- und -C(CN)_2 . Einige bekannte Analogien sind in Abbildung 2 zusammengestellt.

Nun zurück auf den Boden der Wirklichkeit eigener Laboratoriumserfahrung und zur Frage, welche WIZINGER gestellt hatte. Diese betraf die Analogie =C-CN und =N- . Ich nenne im folgenden einige Beispiele hierfür:

Beispiel 1

Es wird die Reaktivität von 3-Cyanpyridinen und Pyrimidinen in der Alkylierungsreaktion mit *p*-Toluolsulfonsäuremethylester unter Bildung von N-Methylpyridinium- bzw. N-Methylpyrimidiniumsalzen verglichen.

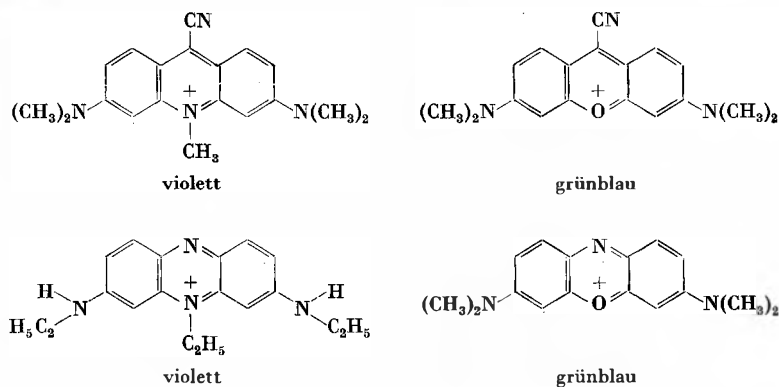


Abb. 1

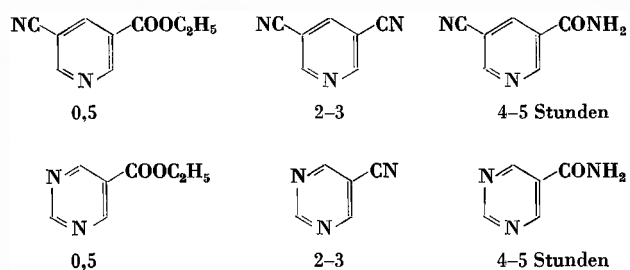
* (Eingegangen am 20. 7. 1966). Nach Arbeiten mit J. BRETSCHNEIDER, K. FRIEDRICH, W. HANSTEIN, W. LITKE, P. NEUMANN und F. WITZLER.

¹ K. WALLENFELS, (nach Versuchen mit G. BACHMANN, H. DIEKMANN, K. FRIEDRICH, D. HOFMANN und R. KERN), *Angew. Chem.* 76 (1964) 275.

² P. EHRLICH und L. BENDA, *Chem. Ber.* 46 (1913) 1931.

X=O		Charakteristische Reaktivität	Literatur
O=O		Keine Dimerisierung $X=X + e^- \rightarrow \cdot X=X$	3
H-O-H		$H_2X \rightleftharpoons HX^- + H^+$	4
H-O-O-H		$H_2X_2 \xrightarrow[FeCl_2]{PbO_2} X_2$	5
H-O-CN		Reagiert als $O=C=N-H$ 	4
		Darstellung: $R-C \begin{matrix} O \\ // \\ Cl \end{matrix} + HXH$	6
			7
		$X_2O + \text{Benzol} \rightarrow \left[\text{Benzol-O-O} \right] \rightarrow \text{Benzol-O-C(CN)}_2$	8

Abb. 2. Sauerstoff-Dicyankohlenstoff-Analogie

Abb. 3. Reaktivitätsabstufung gegenüber *p*-Toluolsulfonsäure-methylester (10% Überschuß, Schmelze bei 120–125°), Reaktionszeiten bis zu etwa 80prozentigem Umsatz

Die Leichtigkeit bzw. Schwierigkeit, mit der diese Reaktion erfolgt, ist ein Maß für die Elektronendichte

am Stickstoff des nichtalkylierten Ringsystems. Diese Reaktivität wurde an der Zeit gemessen, die notwendig ist, um 80% der Base umzusetzen⁹ (siehe Abbildung 3).

³ T. L. CAIRNS und B. C. MCKUSICK, *Angew. Chem.* 73 (1961) 520.

⁴ R. H. BOYD und CHIEN HSIEN WANG, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 430.

⁵ W. J. MIDDLETON, R. E. HECKERT, E. L. LITTLE und C. G. KRESPAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2783.

⁶ F. ARNDT, H. SCHOLZ und E. FROBEL, *Liebigs Ann. Chem.* 521 (1936) 95; B. LIBIS und J. P. FLEURY, *Bull. Soc. Chim. France* 11 (1965) 3323.

⁷ D. S. ACKER *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 6408; R. G. KEP-
LER *et al.*, *Physic. Rev.* 5 (1960) 503.

⁸ A. RIECHE und P. DIETRICH, *Chem. Ber.* 96 (1963) 3044; W. J. LINN,
O. W. WEBSTER und R. E. BENSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963)
2032.

⁹ W. HANSTEIN, Dissertation, Freiburg 1966.

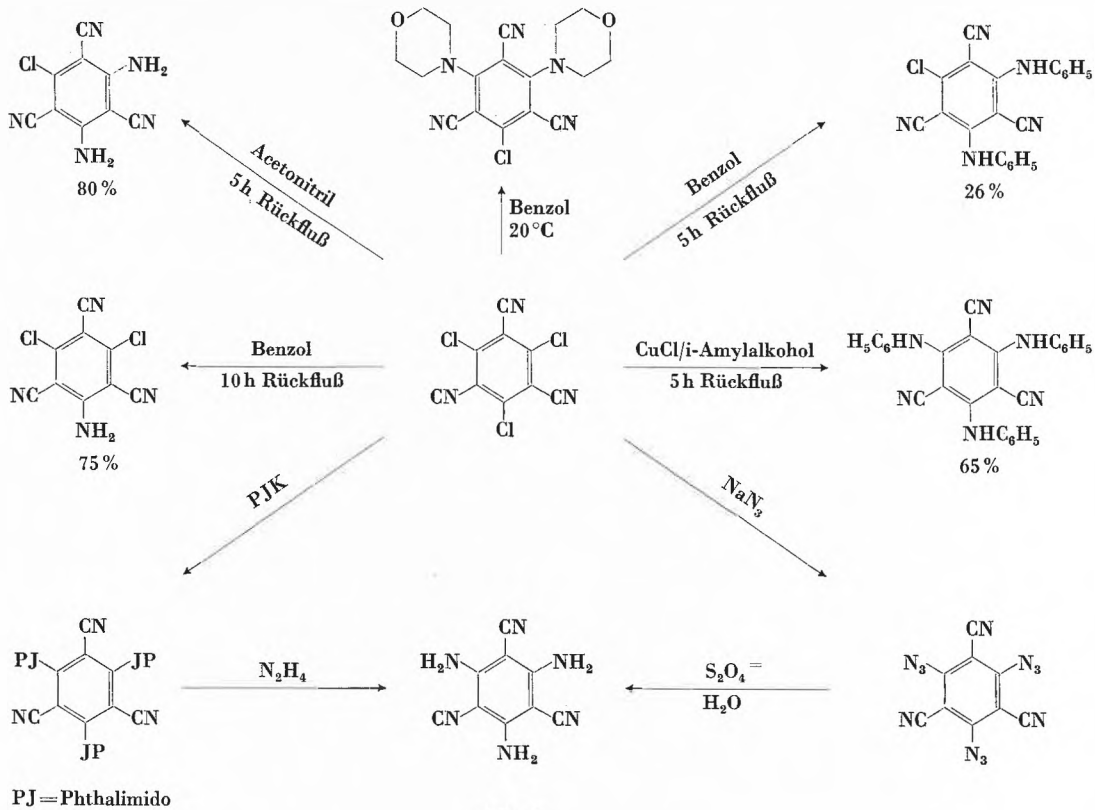


Abb. 4

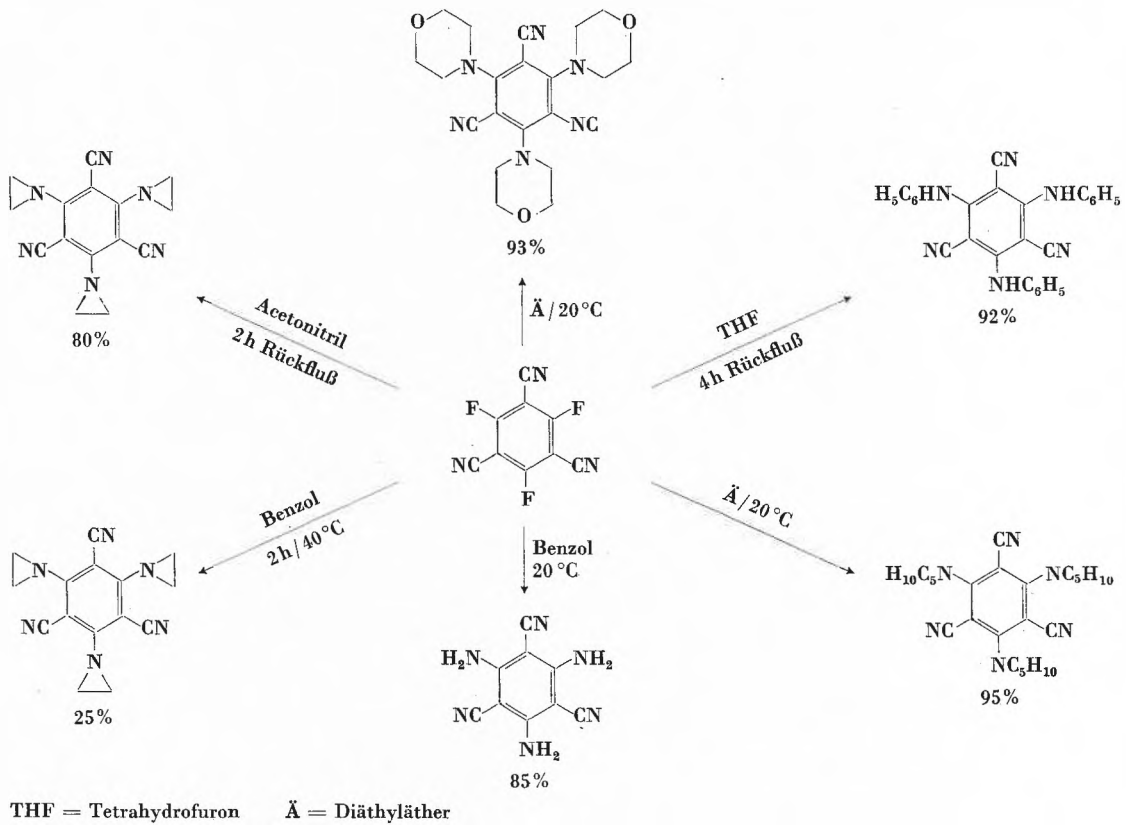


Abb. 5

Beispiel 2

beschäftigt sich mit der Reaktivität von Tricyantrichlor- bzw. Tricyan-trifluorbenzol^{10, 11}. Jedem Kenner der Chemie des Cyanurchlorids bzw. Cyanurfluorids springt die Ähnlichkeit der Reaktionsweisen, welche in den Abb. 4 und 5 zusammengefaßt sind, ins Auge.

Die Aktivierung, die die =C-CN-Gruppe am aromatischen Ring bewirkt, ist quantitativ vielleicht nicht so groß, wie sie durch eine Aza-Substitution bewirkt wird, denn nur mit den nukleophilsten Partnern wie Phthalimid- oder Azidionen werden im Tricyan-trichlorbenzol drei Halogenatome substituiert.

Beispiel 3

PAUL EHRLICH hat bei seiner Feststellung die Lichtabsorption im sichtbaren Bereich von =C-CN und =N- enthaltenden Farbstoffen im Sinne gehabt. Abbildung 6 zeigt, daß sich auch die IR-Spektren derartiger Strukturanaloga sehr stark ähneln.

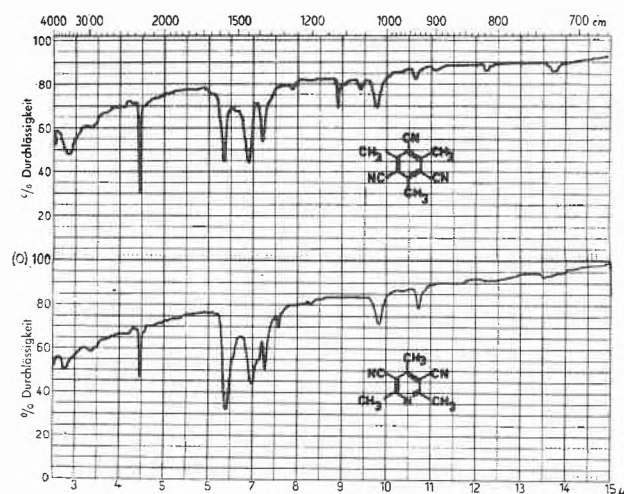


Abb. 6

Auch die τ -Werte in den NMR-Spektren solcher Analoga stimmen auffallend gut überein¹² (Abb. 7).

Beispiel 4

Man kann der Frage der Vertretbarkeit dieser beiden Strukturelemente beliebig tief nachgehen. Die langwierigste und schwierigste Untersuchung dieser Art wird zur Zeit von W. LITKE in meinem Laboratorium durchgeführt. Sie betrifft die Folgen des Austausches dieser beiden Einheiten auf die exakten Bindungslängen und Bindungswinkel am Beispiel von Hexacyanbenzol und Pentacyanpyridin. Die Feinstrukturanalyse ist noch nicht abgeschlossen. Ich kann Ihnen aber schon

¹⁰ K. FRIEDRICH, Dissertation, Freiburg 1964.

¹¹ F. WITZLER, Dissertation, Freiburg 1965.

¹² P. NEUMANN, unveröffentlichte Ergebnisse.

	τ -Werte	
	in Acetonitril	in Nitromethan
	7,04	6,95
	7,07	6,95
	7,25 (α) 7,30 (γ)	7,21 (α) 7,25 (γ)
	7,29	7,25
	7,67	7,62
	7,60	7,56

Abb. 7. NMR-Banden der Methyl-Wasserstoff-Atome

	Hexacyanbenzol	Pentacyanpyridin
Volumen	1266,72 Å ³	1974,75 Å ³
Formeleinheiten	n = 4	n = 8
Dichte (ber.)	1,196 g · cm ⁻³	1,373 g · cm ⁻³
Raumgruppe	P a 3	P b c n

Abb. 8

mitteilen, wie sich dieser Austausch von Strukturelementen auf die Kristallstruktur auswirkt (siehe Abb. 8).

Ich möchte diese Betrachtung nicht schließen, ohne darauf hinzuweisen, daß man die Analogie auch nicht überbewerten darf. Zwei Beispiele zeigen die Grenzen der Analogie:

Gegenbeispiel 1

Vergleicht man Benzol mit Pyridin und Benzonitril, ferner Pyridin mit Pyrimidin und 3-Cyanpyridin spektroskopisch¹³, so erkennt man, daß der Effekt der Aza-Substitution sich immer in einer Hypsochromie aus-

¹³ S. F. MASON, Chem. Soc. 1959, 1248.

wirkt, während die =C-CN-Substitution zu einer bathochromen Verschiebung der α -Bande führt (Abb. 9).

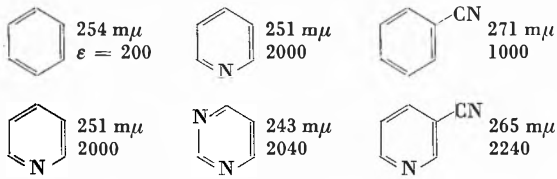


Abb. 9

Dies hängt offenbar damit zusammen, daß die Cyan-substitution am Kohlenstoffatom zu einer Erweiterung des mesomeriefähigen Systems führt, was für das analoge N-System nur in geringem Maße gegeben ist. Bei den von PAUL EHRLICH verglichenen Farbstoffen sind denn auch die Cyangruppen nicht an der für die Absorption im Sichtbaren verantwortlichen Mesomerie beteiligt:

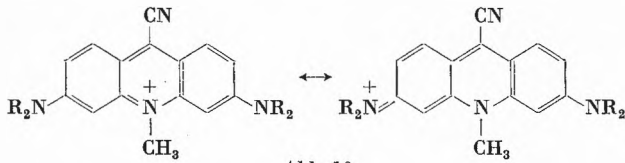


Abb. 10

Es lassen sich hier keine Mesomerieformeln schreiben, bei denen die Cyangruppe eine negative und gleichzeitig ein Stickstoff eine zusätzliche positive Ladung trägt (Abbildung 10).

Gegenbeispiel 2

Tricyan-trichlor- bzw. Tricyan-trifluorbenzol lassen sich, wie schon erwähnt, durch Basen ein-, zwei- und dreimal substituieren. Überträgt man diese Reaktion auf asymmetrisches Diphenylhydrazin, so lassen sich die in Abbildung 11 dargestellten Verbindungen in guten Ausbeuten gewinnen.

Die Oxidation mit Bleidioxid führt zu tieffarbigem, schön kristallisierenden Stoffen, denen wir die Strukturen der Abbildung 13 (siehe S. 308) zuschreiben.

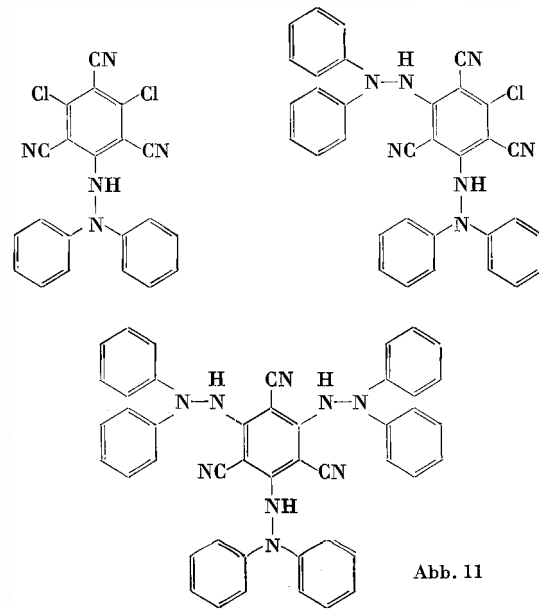
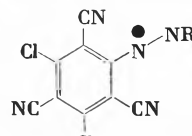
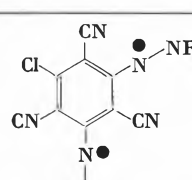
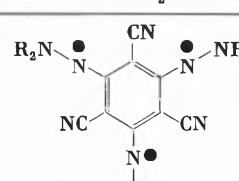


Abb. 11

	Quantitative katalytische Mikrohydrierung [Mol H ₂ pro Mol]	Reduktion mit 3,5-Dicarbäthoxy-1,4-dihydrolutidin [Mol Reduktionsmittel pro Mol]	Langwellige Bande des Elektronenspektrums		ESR-Spektrum m
			λ [m μ]	$\epsilon \cdot 10^{-8}$ $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{mMol}} \right]$	
	0,5	0,5	653,2	3,76	5-Linien-Spektrum wie Diphenylpicrylhydrazyl, 1:2:3:2:1 Aufspaltung ~ 11 Gauß
	1,0	1,0	630,0	7,50	Signal, aber bei Normaltemperatur keine Auflösung
	1,3	1,5	620,0	11,74	Signal, aber bei Normaltemperatur keine Auflösung

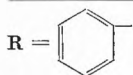


Abb. 12

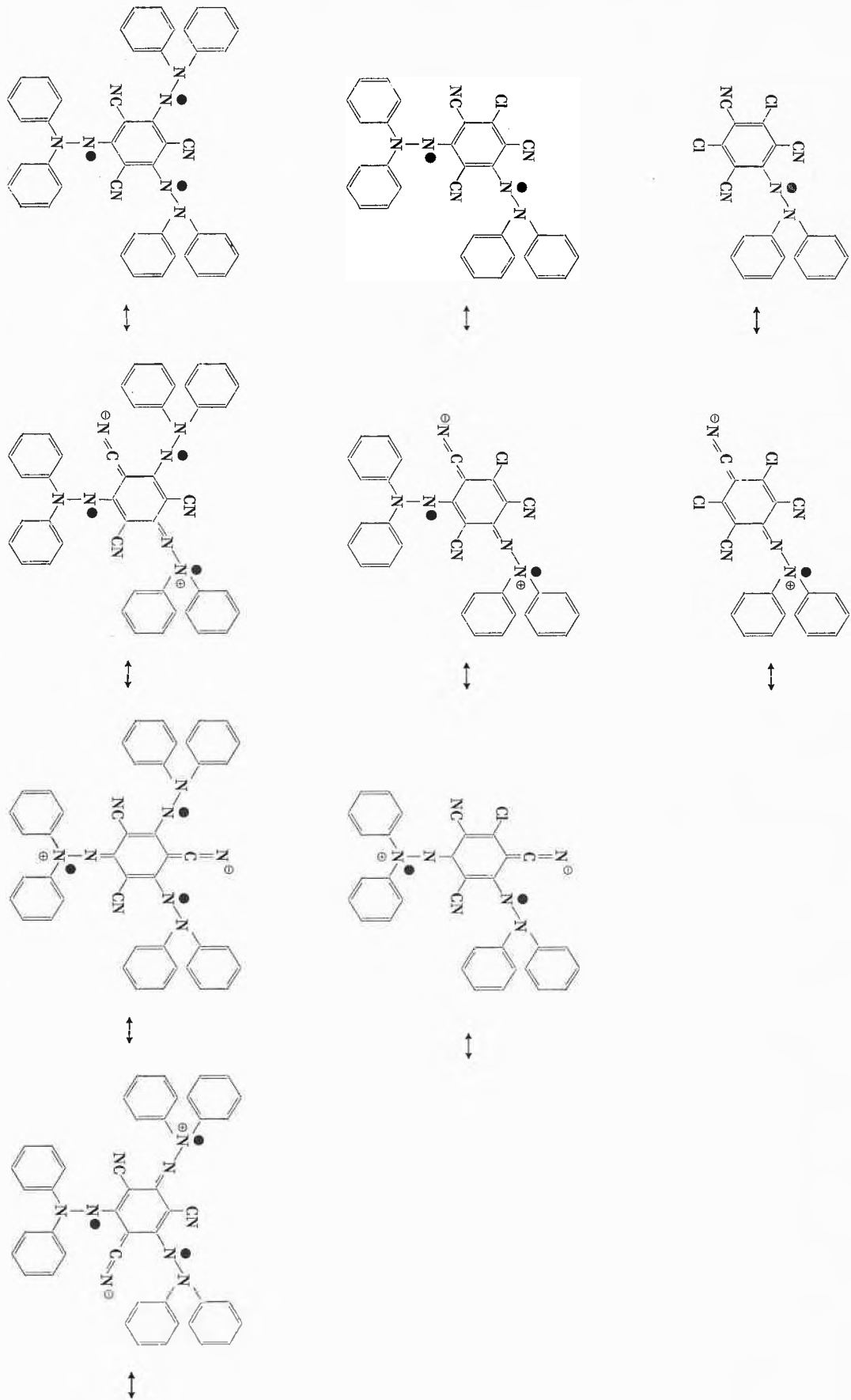


Abb. 13

Die Argumente für diese Formulierungen sind in der Tabelle (Abb. 12, S. 307) zusammengefaßt.

Inzwischen konnte gezeigt werden, daß auch die oxidierten Di- und Trisubstitutionsprodukte bei -80° ESR-Signale geben, die denen des GOLDSCHMIDT-Radikals sehr ähnlich sind.

Nach dem Vorhergesagten ist es klar, daß der nun naheliegende Versuch, die aza-analoge Verbindung zu einem Triradikal zu oxidieren, scheitern mußte. Das bisher nicht beschriebene Tris-asym. diphenyl-hydrazino-triazin (Abb. 14) ließ sich gut gewinnen.

Die Verbindung wird mit Bleidioxid auch oxydiert, aber es wird kein stabiles Radikal gebildet. Sie erkennen die Grenzen der Analogie zwischen $=\overset{|}{\text{C}}-\text{CN}$ und $=\text{N}-$:

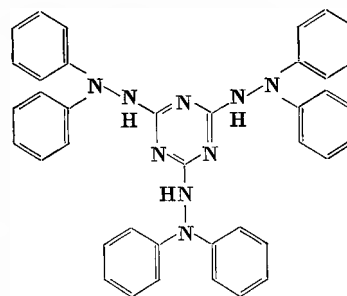


Abb. 14

Der Stickstoff ist nur sehr ungern bereit, auf die Dauer eine negative Ladung zu übernehmen. Die Mesomeriestabilisierung entfällt.