

115. Otto Ruff und Manfred Giese: Die Isomerie des Dicyan-6-fluorids $C_2N_2F_6$ (II.)¹⁾.

[Aus d. Anorgan.-chem. Institut d. Techn. Hochschule u. Universität Breslau.]
(Eingegangen am 1. Februar 1936.)

Der Formel eines Dicyan-6-fluorids, $C_2N_2F_6$, können die folgenden Isomeren genügen:

- I. $F_3C.N : N.CF_3$ in *cis*- und in *trans*-Form,
 II. $F_3C.N : CF.NF_2$ in *cis*- und in *trans*-Form,
 III. $F_2C : N.CF_2.NF_2$,
 IV. $F_2C - NF$,
 | |
 FN - CF₂
 V. $F_2C - NF$,
 | |
 F₂C - NF.
 VI. $F_2N.CF : CF.NF_2$ in *cis*- und in *trans*-Form.

Nachdem festgestellt war, daß das Rohfluorid $C_2N_2F_6$ bei der Behandlung mit flüssigem Ammoniak und mit Quecksilber nur teilweise zerstört bzw. verändert wird, bemühten wir uns, aus der Art und dem Umfang der Reaktionen mit flüssigem NH_3 und Hg auf die Art und das Mengen-Verhältnis der von den Reaktionen betroffenen Isomeren in dem Rohfluorid²⁾ zu schließen. Wir behandelten also das Rohfluorid in einer ersten Versuchsreihe erschöpfend mit flüssigem Ammoniak in Schießröhren und ermittelten die Menge und Zusammensetzung der Reaktionsprodukte im Gasraum [N_2 , CF_3H und $C_2N_2F_6$ unverändert] und im Rückstand [NH_4F und braune Massen aus der Polymerisation wohl von $CN.NH_2$]. Alsdann reduzierten wir den von N_2 und CHF_3 befreiten Gasrest (wieder $C_2N_2F_6$) mit Hg und bestimmten wieder die Zusammensetzung des Restgases. Das Hg bildete dabei HgF .

In einer zweiten Versuchsreihe verfahren wir umgekehrt, reduzierten erst mit Hg und arbeiteten dann mit flüssigem Ammoniak. So konnten wir im Rohfluorid bis jetzt mindestens 5 Isomere feststellen.

Beschreibung der Versuche.

Bei 15—20° war gasförmiges Ammoniak praktisch ohne Wirkung; flüssiges bildete mit dem verflüssigten Rohfluorid im Schießrohr zwei Schichten, die schon bei —50° miteinander in Reaktion traten. Das Ammoniak färbte sich allmählich tiefbraun und wurde viscos; in der Gasphase erschien Stickstoff. Nach einigen Tagen war die Umsetzung beendet. Es blieb ein mit frischem Ammoniak nun nicht mehr reagierender Gasrest, der sich durch Fraktionieren in N_2 , CHF_3 und unverändertes $C_2N_2F_6$ trennen ließ. Der nach dem Abdestillieren der Gase im Schießrohr verbleibende rötliche Rückstand gab mit Wasser eine rote Lösung, in der NH_4^+ und F^- aber kein CN^- nachzuweisen waren. Außerdem enthielt die Lösung eine oder mehrere Verbindungen, mit dem ungefähren Atomverhältnis $C : N : F = 2 : 1 : 1$, in denen das Fluor an C gebunden war. Die Verbindungen wurden, nachdem NH_4F entfernt war, durch Erhitzen mit metallischem Na zerstört; es bildeten sich $NaCN$ und NaF , in denen der C-, N- und F-Gehalt bestimmt wurden.

¹⁾ s. die voranstehende Arbeit I.

²⁾ Alle Zahlen-Angaben dieser Arbeit beziehen sich auf ein- und dasselbe Rohfluorid.

Eines der durch das Ammoniak angegriffenen Isomeren hatte als Bruchstück somit CHF_3 geliefert (II); mindestens ein anderes war gänzlich zerstört worden. Dies bewies der Fluor-Gehalt des Rückstandes; er war mehrfach größer, als die Abspaltung von 1 Mol CHF_3 aus 1 Mol $C_2N_2F_6$ durch NH_3 erwarten ließ (also zerstört auch III oder V, eventuell auch die *cis*-Form zu I). Weitere Isomere waren unverändert geblieben; das Restgas entsprach wieder der Formel $C_2N_2F_6$.

Dieses Restgas reagierte zum Teil nun aber noch mit Hg unter Bildung von HgF. Die Reaktion ging sehr langsam, erst im Laufe von Tagen zu Ende. Es bildete sich ein um 2 Fluoratome ärmeres Gas mit $M = 128$; dieses entstammte also einem dritten Isomeren (IV). Etwa 50% des Ausgangs-Gases blieben unverändert (I oder VI).

Die zweite Versuchs-Reihe, bei der zuerst mit Hg und dann mit NH_3 gearbeitet wurde, bewies, daß im Rohgas neben dem mit Hg langsam reagierenden Isomeren (IV) noch ein zweites sehr schnell und darum wohl auch durch Ammoniak zerstörbares Isomere (vielleicht V) enthalten sein mußte; denn die Hg-Reaktion verlief in 2 Stufen, einer sehr rasch und einer sehr langsam zu Ende gehenden. Auch hier ließ die Reaktion mit Hg das Gasvolumen unverändert und erzeugte keinen Stickstoff.

Das Endprodukt, welches nun aber auch die beiden neu gebildeten Gase mit $M = 128$ enthält, reagierte wieder mit flüssigem Ammoniak und bildete wieder CHF_3 . Die NF_2 -Gruppe des Isomeren II war durch Hg also nicht zerstört worden.

Die weitere Untersuchung des Gasrestes war uns aus äußeren Gründen nicht mehr möglich; sie mußte der Zukunft überlassen bleiben.

Das Zahlen-Ergebnis der Versuche bringen wir nachstehend. Die festgestellten Isomeren haben wir oben nur vorläufig, entsprechend einer mehr oder weniger großen Wahrscheinlichkeit, mit den römischen Ziffern der Formel-Zusammenstellung gekennzeichnet. Bei deren Wahl leiteten uns die folgenden Überlegungen:

1) Ammoniak wirkt vor allem auf die $F_2C:N$ - und $-CF:N$ -Doppelbindungen, Quecksilber nur auf bewegliches Fluor an Stickstoff in der $:NF$ -Gruppe. Dafür spricht einerseits die Unbeständigkeit des monomolekularen $F_2C:NF$ (es war unter den Reaktionsprodukten des $AgCN$ mit Fluor nicht zu finden), andererseits die Beobachtung, daß $:NF$ weit unbeständiger als $-NF_2$ ist; die Gruppe $-NF_2$ zeigt z. B. im $F_3C.NF_2$ eine überraschende Beständigkeit (s. die voranstehende Arbeit), während keine $C-F$ -Bindung (z. B. in C_2F_4) ihr Fluor an Hg abgibt.

2) Ammoniak lagert sich an die fluorierten $N:C$ -Bindungen an und führt entsprechend z. B. $F_3C:N:CF.NF_2$ zu deren Aufspaltung unter Entwicklung

$$H:N:H_2$$

von Stickstoff.

3) Wasserstoff kann sich im Verband mit einem fluorierten Kohlenstoff-neben einem fluoriertem Stickstoffatom in Gegenwart von NH_3 nicht halten. Es bilden sich NH_4F und braune Reaktionsprodukte, in denen wir, wie oben erwähnt, Kohlenstoff, Stickstoff und Fluor, z. B. im Verhältnis 2:1:1, gefunden haben.

4) Die chemisch trägeren Formen müssen ihrer geringen Deformierbarkeit wegen die *trans*-Formen zu I und VI und wohl auch die Form IV gegenüber V sein; eine etwas größere Reaktionsfähigkeit ist von den *cis*-Formen und noch mehr von den unsymmetrischen Formen II, III und V zu erwarten³⁾.

I. Versuchsreihe: Umsatz erst mit NH_3 , dann mit Hg.

a) $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_6$ mit $M = 166$; 679.2 ccm = 100 % gaben: b) mit einem Verbrauch von 1385 ccm NH_3 , c) 505 ccm Gas, enthaltend d) 98.4 ccm CHF_3 ($M = 70$) und 406.6 ccm $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_6$ ($M = 166$). e) Somit umgesetzt 272.6 ccm $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_6$ mit 1385 ccm NH_3 ; daraus gebildet: 98.4 ccm $\text{CHF}_3 = 14.5\%$ (Isomeres II) und total zerstört 174.2 ccm $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_6 = 25.7\%$ (Isomeres III).

f) Im Rückstand der NH_3 -Reaktion:

für F: Zu erwarten: 250.5 mg F für das Entstehen von 98.4 ccm CHF_3 aus $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_6$ nebst 888 mg F aus der völligen Zerstörung von 174.2 ccm $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_6$, d. h. im ganzen 1138.5 mg. Gefunden als F' 731.5 mg; es verbleibt also im letzten Rückstand ein Rest von 407 mg gebundenem F.

für N: Umgesetzt nach e) 1385 ccm NH_3 und 272.6 ccm $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_6$. Gefunden im letzten Rückstand als (NH_4) : 853 ccm NH_3 nebst $853/3 = 284$ ccm NH_3 zersetzt zu $\text{H} + \text{N} = 284$ ccm N_2 -Gas.

Im letzten Rückstand durch Reaktion mit Na erhalten: 247 mg CN, entspr. 213 ccm N_2 -Gas, entsprechend zusammen etwa 1350 ccm NH_3 . Somit fehlen noch 35 ccm NH_3 und 272.6 ccm N_2 aus $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_6$, d. h. im ganzen etwa 290 ccm N_2 . Auch diese müssen als Stickstoff entwichen sein, so daß insgesamt etwa 432 ccm N_2 gebildet worden sind, d. h. es wurden je Mol umgesetztes $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_6$ etwa 1.58 Mol N_2 entwickelt und dazu 532 ccm $\text{NH}_3 =$ etwa 2 Mol NH_3 verbraucht. Im letzten festen Rückstand fanden sich noch ~ 0.39 Mol N_2 , an C und F gebunden, in dem Atom-Verhältnis 4.2 C:2.0 N:2.2 F:x H, d. h. zugleich mit dem gesamten C-Gehalt des zerstörten Gases [entspr. 272.6 ccm $(\text{C.NF}_2)_2 - 98.4$ ccm CHF_3], etwa 0.39 seines N-Gehaltes und ~ 0.36 seines Fluor-Gehaltes (in Atom-Verhältnissen).

g) Das Restgas von d) = 406.6 ccm mit dem $M = 166$ mit Hg geschüttelt, gab ohne Volum-Änderung $M = 160.3$. Angenommen, daß ein Teil x unverändert, ein anderer zu $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_6$ reduziert werden, findet man nach: $406.6 \times 160.3 = 166x + (406.6 - x) 128$, $x = \sim 350$, d. h. 51.5% indifferentes Isomeres I neben 56.6 ccm, d. h. 8.3% reduziertem Isomeren IV oder V.

Das Ergebnis dieser ersten Versuchs-Reihe war also: Es existieren im Rohfluorid zumindest 4 Isomere: I 51,5%, II 14,5%, III 25,7%, IV oder V 8,3%.

II. Versuchs-Reihe. Umsatz erst mit Hg, dann mit NH_3 .

a) $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_6$ mit $M = 166$; 187 ccm = 100%. Die Reaktion mit Hg vollzog sich in 2 Stufen mit verschiedener Geschwindigkeit. I. Stufe bis $M = 162.6$ lieferte innerhalb einiger Stunden nach $162.6 \times 100 = 166 \times x + (100 - x) 128$ für $x = > 91\%$ und somit reduziertes Gas rund $< 9\%$, entsprechend vielleicht dem Isomeren V. II. Stufe bis $M = 160.2$ lieferte innerhalb einiger Wochen nach $160.0 \times 100 = 166x + (100 - x) 128$ für $x = 84.5\%$; also reduziertes Gas im ganzen 15.5%, somit in der II. Stufe 15.5 — 9.0 = 6.5% (Isomeres IV).

³⁾ Das von K. M. Ramaswamy (Memoirs Indian Inst. Science 2, 364 [1935]) für das Rohfluorid ermittelte elektrische Moment ($\mu = 0.46 \times 10^{-18}$ ohne Temperatur-Abhängigkeit) beweist, daß dieses nur deformierbare, und keine polar ausgerichteten Molekülformen neben den symmetrisch ausgerichteten mit dem Moment 0 enthält.

Die erste Gasmenge könnte dem fünften Isomeren entsprechen, das auch durch Ammoniak zerstört wird und in der ersten Versuchsreihe zusammen mit dem Isomeren II oder III verschwunden ist.

[b) Die Behandlung der 187 ccm des Restgases von a) mit flüssigem NH_3 brachte qualitativ dieselben Erscheinungen, wie in der 1. Versuchs-Reihe. Es hinterblieben ~ 120 ccm Gas mit $M = 137.7$. Sie enthielten neben CHF_3 noch eine gewisse Menge Gas mit $M = \sim 128$. Die Gasmenge war zu klein für eine weitere Aufspaltung.

Zusammenfassung: Das Rohfluorid $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_8$ enthält mindestens 5 der möglichen Isomeren.

116. E. Clar: Ein einfaches Prinzip des Aufbaues der aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihrer Absorptionsspektren (Aromatische Kohlenwasserstoffe, 20. Mitteil.).

(Eingegangen am 1. Februar 1936.)

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Konstitution der aromatischen Kohlenwasserstoffe¹⁾ konnte die Feststellung gemacht werden, daß immer nur zwei oder je zwei C-Atome die Reaktionsfähigkeit eines Ringsystems bedingen. Diese nimmt am meisten zu bei linearem Aneinanderfügen von Benzolkernen und erreicht beim *lin.*-Dibenz-anthracen einen solchen Grad, daß der Anlaß zum Vergleich dieser Verbindung mit den freien einwertigen Radikalen gegeben war. Zum Unterschied von diesen wurden Kohlenwasserstoffe ähnlich hoher Reaktionsfähigkeit als Diyle bezeichnet. Als sich weiterhin ergab, daß die Unterschiede in dieser Hinsicht zwischen den aromatischen Kohlenwasserstoffen graduelle sind, wurden die reaktionsfähigen Zustände allgemein Diyl-Zustände genannt. Ihre hervorragendsten Vertreter sind der *ortho*- und der *para*-Zustand, die den meisten Kohlenwasserstoffen ihr Gepräge geben. Die Ortsbestimmung wird ermöglicht durch Oxydation und Additionsreaktionen; bei den am besten untersuchten *p*-Zuständen der Anthracene insbesondere durch die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid.

Diesen *p*-Zustand der Anthracene entsprechen die langwelligen Banden in ihren Absorptionsspektren. Die Zuordnung wurde durch das Fehlen dieser Banden bei den Verbindungen der Anthracene mit Maleinsäure-anhydrid sichergestellt. Bei linearer Anellierung verschiebt sich diese Absorption stark nach rot. Da der Zuwachs des Moleküls dabei jedesmal der gleiche ist, und zwar C_4H_4 mit zwei Doppelbindungen, so muß auch die Verschiebung damit im gesetzmäßigen Zusammenhang stehen. Wie weit dies der Fall ist, zeigt Fig. 1 mit der darunter stehenden Formel, in der R_p für den *p*-Zustand eine besondere Konstante und ν die Frequenz in cm^{-1} der ersten Bande bedeutet. Der Übersichtlichkeit halber ist nur die Absorption der *p*-C-Atome eingezeichnet.

¹⁾ Eine ausgezeichnete Zusammenfassung siehe G. A. R. Kon, Ann. Reports of Chemistry 1932, S. 163.