

ECKHARD ALLENSTEIN

Additionsprodukte von Halogenwasserstoffen oder aromatischen
Aminen an Cyanoforn

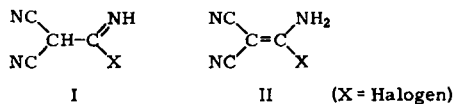
Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 28. Juni 1963)

Die Konstitution bereits bekannter¹⁾ 1:1-Addukte zwischen Cyanoforn und Halogenwasserstoff wird mit Hilfe der Infrarotspektren auch deuterierter Verbindungen unter Bestätigung einer älteren Strukturannahme II²⁾ geklärt. Die Konstitution V einer unter Wasserausschluß dargestellten Tris-bromwasserstoff-Verbindung des Cyanoforns ergibt sich aus der vorangegangenen Strukturuntersuchung verwandter Verbindungen³⁾. Die Additionsreaktionen aromatischer Amine verlaufen den Reaktionen der Halogenwasserstoffe mit Cyanoforn analog. Durch thermische Umlagerung cyanoformsaurer Salze des Anilins und seiner Derivate entstehen *N*-phenyl-substituierte 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylen-Derivate (IX). Durch weitere Umsetzung von IX mit Aniliniumchlorid bei höherer Temperatur in der Schmelze wird ein Salz gebildet, für das eine den Tris-halogenwasserstoff-Verbindungen des Cyanoforns V entsprechende Konstitution X wahrscheinlich ist.

ADDITIONSVERBINDUNGEN ZWISCHEN CYANOFORN UND HALOGENWASSERSTOFF

Nachdem vor kurzem Additionsverbindungen zwischen Dicyanimid und Halogenwasserstoff im Molverhältnis 1:1 und 1:3 dargestellt werden konnten^{4,5)}, war es wegen der Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften von Dicyanimid und Cyanoforn naheliegend, auch die Additionsfähigkeit des Cyanoforns für Halogenwasserstoffe eingehend zu untersuchen.

Verbindungen zwischen Cyanoforn und Halogenwasserstoff im Molverhältnis 1:1 sind bereits von MIDDLETON, LITTLE, COFFMAN und ENGELHARDT^{1,2)} aus Kaliumcyanoforn und Halogenwasserstoff in Aceton dargestellt worden. Da sich die beiden folgenden Konstitutionsmöglichkeiten I und II in der Zahl ihrer N—H-Bindungen



unterscheiden, glaubten die Autoren die Form II der Additionsverbindungen dadurch nachgewiesen zu haben, daß sie in den Infrarotspektren jeweils zwei Banden im Bereich der N—H-Valenzabsorptionen beobachten konnten. Die Arbeit²⁾ enthält keine

1) E. L. LITTLE, Amer. Pat. 2 773 892 [1956], C. 1959, 10398.

2) W. J. MIDDLETON, E. L. LITTLE, D. D. COFFMAN und V. A. ENGELHARDT, J. Amer. chem. Soc. 80, 2795 [1958].

3) E. ALLENSTEIN und P. QUIS, Chem. Ber. 96, 1035 [1963].

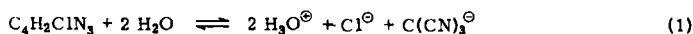
4) E. ALLENSTEIN, Z. anorg. allg. Chem. 322, 265 [1963].

5) E. ALLENSTEIN, Z. anorg. allg. Chem. 322, 276 [1963].

weiteren Angaben über die Infrarotspektren. Wie bei verschiedenen Amidinen, bei Acetamidiniumsalzen und verwandten Verbindungen⁶⁾ können jedoch auch hier Obertöne von Doppelbindungsvalenzschwingungen in den Bereich der N—H-Valenzabsorptionen fallen und dadurch in ihrer Intensität stark angehoben werden. Aus diesem Grunde kann bei derartigen Verbindungen die Zahl der im 3μ -Bereich auftretenden Banden nicht ohne weiteres als Beweis für die Anzahl der im Molekül vorhandenen N—H-Bindungen angesehen und damit auch nicht als Konstitutionsbeweis herangezogen werden.

Auf einfacherem Wege konnten die Verbindungen zwischen Cyanoform und Chlor-, Brom- sowie Jodwasserstoff im Molverhältnis 1:1 durch Zugabe gesätt. wäbr. Kaliumcyanoform-Lösungen zu konz. Salzsäure, 40-proz. wäbr. Brom- und 57-proz. Jodwasserstoffsäure als kristalline Niederschläge erhalten werden. Während MIDDLETON, LITTLE, COFFMAN und ENGELHARDT²⁾ eine gelbliche Chlorwasserstoff-Verbindung mit einer Ausbeute von 63% erhielten, konnte aus wäbr. Lösung ein farbloses Produkt mit einer Ausbeute von 93% gewonnen werden. Durch Umsetzung von Kaliumcyanoform mit Deuteriumchlorid in schwerem Wasser ließ sich außerdem eine Verbindung zwischen $DC(CN)_3$ und DCl im Molverhältnis 1:1 darstellen.

Während sich die Jodwasserstoff-Verbindung bei Raumtemperatur auch unter Ausschluß von Licht und Luftsauerstoff langsam unter Jodabscheidung zersetzte, waren die übrigen Verbindungen relativ stabil. In Wasser waren sie nur begrenzt mit stark saurer Reaktion löslich. Verdünnte wäbr. Lösungen der Chlorwasserstoff-Verbindung ergaben bei kryoskopischer Untersuchung ein mittleres Molekulargewicht von 32.1 (Mol.-Gew. $C_4H_2ClN_3$ ber. 127.5), woraus zu entnehmen ist, daß eine nahezu vollständige Dissoziation in die beiden starken Säuren Cyanoform⁷⁾ und



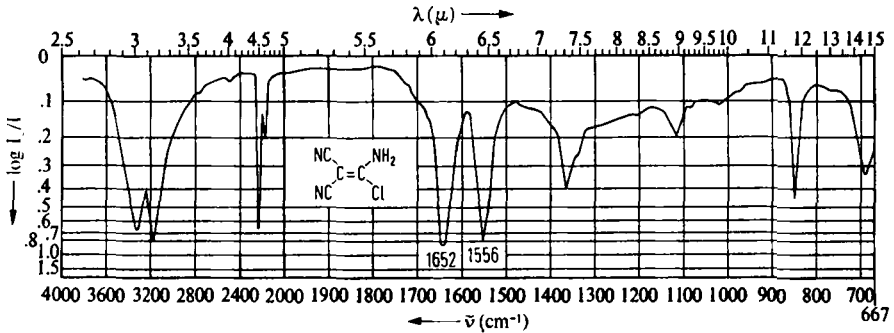
Chlorwasserstoff eingetreten war. In absol. Diäthyläther ist die Chlorwasserstoff-Verbindung in der Größenordnung 1 g pro 100 ccm löslich, während die Löslichkeit der Brom- und Jodwasserstoff-Verbindung erheblich geringer ist.

Die Infrarotspektren der Wasserstoff- und Deuterium-Verbindungen zeigen in Übereinstimmung mit den Angaben der amerikanischen Autoren²⁾ jeweils zwei Banden im Bereich der N—H- bzw. N—D-Valenzschwingungen. Eindeutiger als durch die Zahl der N—H- bzw. N—D-Valenzabsorptionen kann zwischen den möglichen Konstitutionsformen I und II mit Hilfe der intensiven IR-Absorptionsbanden im Intervall 1500—1700/cm unterschieden werden. Im genannten Bereich absorbieren von den Eigenschwingungen beider Formen nur die $C=C$ - bzw. $C=N$ -Valenz- und die δ - NH_2 -Deformationsschwingungen intensiv. Die NH -Deformationsabsorption der Iminogruppe von I dürfte erfahrungsgemäß von nur sehr geringer Intensität sein und auch außerhalb des genannten Bereichs in langwelligerem Gebiet liegen. Demnach sind für die Form II zwischen 1500 und 1700/cm zwei intensive Banden zu erwarten, während die Form I in diesem Intervall nur eine intensive Bande zeigen dürfte.

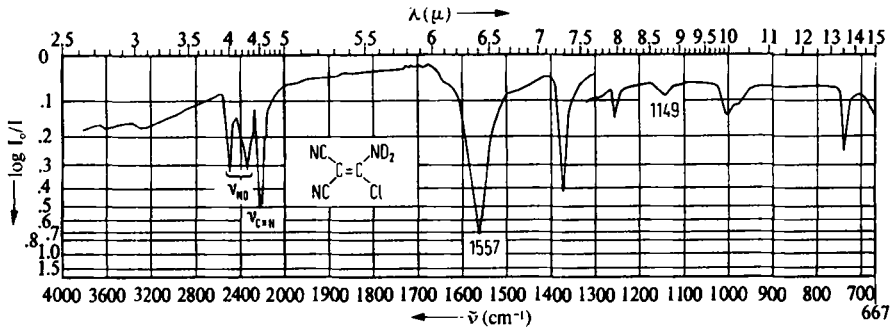
⁶⁾ R. MECKE und W. KUTZELNIGG, *Spectrochim. Acta* [London] **16**, 1216 [1960].

⁷⁾ L. BIRCKENBACH und K. HUTTNER, *Z. anorg. allg. Chem.* **190**, 1 [1930].

In Übereinstimmung mit den Erwartungen für die auch bereits von MIDDLETON und Mitarbeitern²⁾ angenommene 1-Halogen-1-amino-2.2-dicyan-äthylen-Form II zeigen alle Infrarotspektren der Wasserstoff-Verbindungen im Intervall 1500–1700/cm zwei intensive Banden (Abbild. 1, Tab. 1). Ein Vergleich der Spektren der HCl- und DCI-Addukte des Cyanoforns (Abbild. 1 und 2, Tab. 1) ergibt außerdem, daß die kurzwelligere dieser beiden Banden bei 1652/cm bei der Deuterierung aus dem untersuchten Bereich verschwindet und wahrscheinlich auf 1149/cm verschoben wird. Dadurch ist nachgewiesen worden, daß es sich bei den um 1650/cm auftretenden Banden der Wasserstoff-Verbindungen um δ -NH₂-Deformationsabsorptionen han-



Abbild. 1. IR-Spektrum des 1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthylens

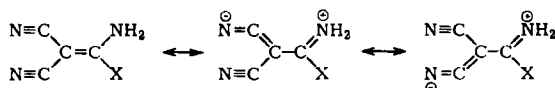


Abbild. 2. IR-Spektrum des N-deuterierten 1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthylens

Tab. 1. Zuordnung der IR-Absorptionsbanden der 1-Halogen-1-amino-2.2-dicyan-äthylene und des 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylens im Bereich 1500–1700/cm

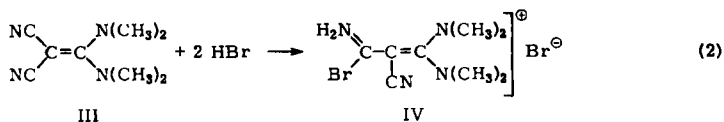
Zuordnung	<chem>NC(C#N)=C(N)Cl</chem>	<chem>NC(C#N)=C(N)Cl</chem>	<chem>NC(C#N)=C(N)Br</chem>	<chem>NC(C#N)=C(N)I</chem>	<chem>NC(C#N)=C(N)N</chem> ³⁾
δ NH ₂	1652 sst	—	1647 sst	1647 sst	1658 Sch 1636 sst
ν C=C	1556 st—sst	1557 sst	1548 sst	1525 sst	1546 sst
ν as CN ₂	—	—	—	—	1509 m

delt. Insbesondere durch diesen Nachweis einer primären Aminogruppe kann die Form II der untersuchten Verbindungen als bewiesen angesehen werden. Die von der Deuterierung unbeeinflusst bleibenden Banden zwischen 1556 und 1525/cm müssen der C=C-Valenzschwingung zugeordnet werden. Ihre relativ langwellige Lage ist nur teilweise durch die Masse der Halogen- und Cyansubstituenten erklärbar. Einen wesentlichen Beitrag zur langwelligen Verschiebung dürfte die Resonanz liefern, die durch folgende mesomere Grenzstrukturen zu beschreiben ist:

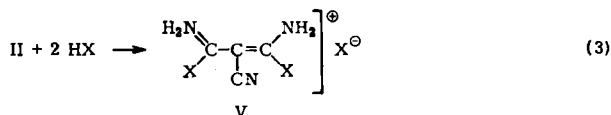


Formal lassen sich die 1-Halogen-1-amino-2.2-dicyan-äthylene (II) als Derivate des 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylens auffassen, wenn man sich eine primäre Aminogruppe der Diamino-Verbindung durch Halogen ersetzt denkt. Diese Ähnlichkeit in den Konstitutionen des 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylens und der Halogenwasserstoff-Addukte des Cyanoforms kommt auch in den Infrarotspektren zum Ausdruck (Tab. 1).

In einer vorangegangenen Arbeit³⁾ konnte gezeigt werden, daß das 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylen und einige seiner *N*-alkylierten Derivate zwei Moll. Halogenwasserstoff addieren. Am Beispiel des 1.1-Bis-dimethylamino-2.2-dicyan-äthylens (III) wurde mit Hilfe der Infrarotspektren die Konstitution IV des Bis-bromwasserstoff-



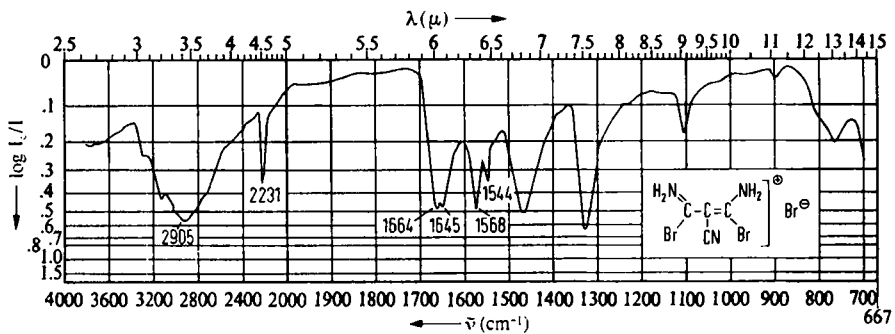
Addukts nachgewiesen. Es war daher zu erwarten, daß auch die 1-Halogen-1-amino-2.2-dicyan-äthylene (II) in entsprechender Form zwei Moll. Halogenwasserstoff unter Bildung von Salzen der Konstitution V anlagern.



Die Addition von zwei Moll. Chlorwasserstoff an das 1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthylen bereitete allerdings Schwierigkeiten. Aus absol. äther. Lösung fiel beim Einleiten von Chlorwasserstoff zusammen mit dem Additionsprodukt V infolge Verdrängung durch HCl auch das unumgesetzte Ausgangsprodukt II ($\text{X} = \text{Cl}$) aus. Zwischen 1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthylen und flüssigem Chlorwasserstoff trat bei -85° keine Reaktion ein. Aus einer Lösung von 1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthylen und überschüssigem Antimon(V)-chlorid in Methylenechlorid fiel beim Einleiten trockenen Chlorwasserstoffs nicht das erwartete Hexachloroantimonat von V, sondern ein direktes Addukt von Antimon(V)-chlorid an das 1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthylen aus. Bei Wiederholung dieses Versuchs in siedendem Methylenechlorid

konnte nur ein Gemisch aus dem direkten SbCl_5 -Addukt und dem Hexachloroantimonat von V erhalten werden.

Die Addition von Bromwasserstoff an das 1-Brom-1-amino-2.2-dicyan-äthylen in äther. Lösung war wegen der sehr geringen Löslichkeit dieses Äthylenderivates in Äther als präparatives Verfahren nicht geeignet. Dagegen ließ sich das Salz V ($\text{X} = \text{Br}$) durch Umsetzung des löslicheren 1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthylens mit Bromwasserstoff aus absol. äther. Lösung als farbloser und feinkristalliner Niederschlag ausfällen, wobei unter geeigneten Versuchsbedingungen das im Ausgangsprodukt enthaltene Chlor vollständig durch Brom ersetzt wurde. Das Tris-bromwasserstoff-Addukt des Cyanoforns war bei 10^{-3} Torr stabil, es war jedoch extrem feuchtigkeitsempfindlich. In Übereinstimmung mit den Erwartungen für die Konstitution V zeigte das Infrarotspektrum dieser Verbindung (Abbild. 3) 1. eine durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Kation und dem Bromid-Anion kaum strukturierte, breite und stark langwellig verschobene N-H-Valenzabsorption mit einem Maximum

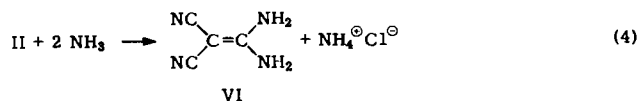


Abbild. 3.

IR-Spektrum des Addukts von 2 Moll. HBr an das 1-Brom-1-amino-2.2-dicyan-äthylen bei 2905/cm, 2. eine Cyan-Valenzabsorption bei 2231/cm und 3. vier Banden im Intervall 1500–1700/cm bei 1664, 1645, 1568 und 1544/cm, bei denen es sich um zwei δ - NH_2 -Deformations- und um zwei Doppelbindungs-Valenzabsorptionen handeln dürfte.

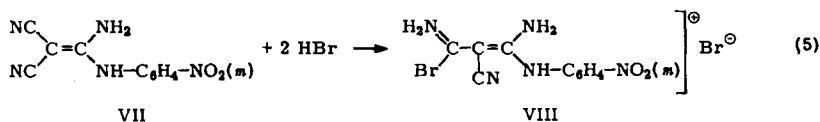
ADDITIONSVERBINDUNGEN ZWISCHEN CYANOFORM UND AROMATISCHEN AMINEN

Von W. J. MIDDLETON und V. A. ENGELHARDT⁸⁾ wurde das 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylen (VI) und eine Reihe von *N*-alkylierten Derivaten durch Umsetzung von Dicyanketendialkylacetalen mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen dargestellt. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von VI und insbesondere von Derivaten dieser Verbindung, die nur an einer Aminogruppe substituiert sind, schien sich durch die Umsetzung der 1-Halogen-1-amino-2.2-dicyan-äthylene (II) mit Ammoniak oder mit Aminen zu ergeben:

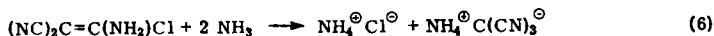


⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 80, 2788 [1958].

Umsetzungsversuche gemäß Gl. (4) wurden bei Raumtemperatur durch Zusatz überschüssiger Amine zu gesätt. äther. Lösungen von 1-Chlor-1-amino-2,2-dicyan-äthylen ausgeführt. Die sehr schwachen Basen *o*-Nitranilin und Diphenylamin reagierten unter diesen Bedingungen nicht mit dem Äthylenderivat. Mit dem etwas stärker basischen *m*-Nitranilin bildete sich sehr langsam ein aus kleinen gelben Nadeln bestehender Niederschlag, dessen Fällung nach zwölf Tagen noch nicht abgeschlossen war. Aus dem Reaktionsprodukt konnte durch mehrfache Umkristallisation aus großen Volumina siedenden Wassers eine in Wasser sehr schwer lösliche Komponente abgetrennt werden, deren kryoskopisch bestimmtes Molekulargewicht und deren Zusammensetzung hinreichende Übereinstimmung mit den für das 1-Amino-1-[*m*-nitro-phenylamino]-2,2-dicyan-äthylen (VII) berechneten Werten zeigte. Durch Umsetzung mit absol. äther. Bromwasserstoffsäure konnte außerdem ein Bis-bromwasserstoff-Addukt dargestellt werden, dessen Konstitution VIII sich aus einer vorangehenden Untersuchung³⁾ entsprechender Verbindungen ergibt.

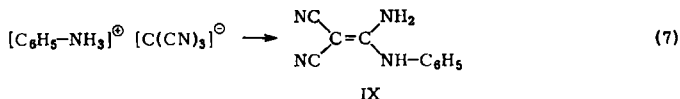


Bei der Umsetzung von 1-Chlor-1-amino-2,2-dicyan-äthylen mit den relativ zum *m*-Nitranilin stärkeren Basen Ammoniak, Anilin, Monomethylanilin und *o*-Toluidin schieden sich aus den äther. Lösungen sofort kristalline Niederschläge oder später kristallisierende Öle ab. Die argentometrisch-potentiometrische Titration der in Wasser gut löslichen Reaktionsprodukte ergab, daß sich in allen Fällen äquimolare Gemische cyanoform- und chlorwasserstoffsaurer Salze der jeweils eingesetzten Base gebildet hatten (Gl. (6)). Die Reaktion war demnach in Analogie zur Dissoziation des 1-Chlor-1-amino-2,2-dicyan-äthylens in wäbr. Lösung (s. Gl. (1)) verlaufen.



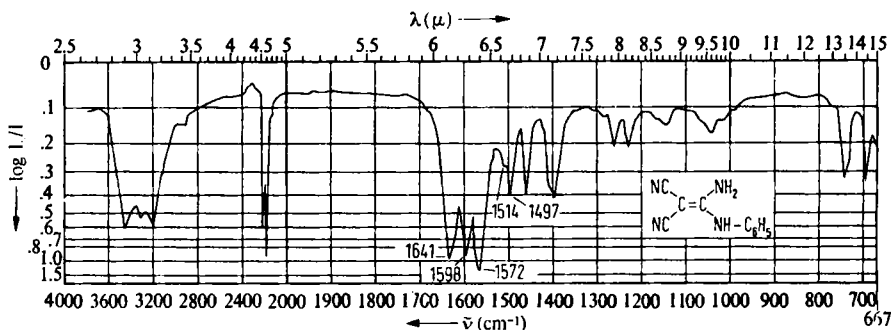
Alle nach Gl. (6) oder durch eine entsprechende Reaktion gebildeten Salzgemische reagierten beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen 100 und 150° weiter. Nur das Gemisch aus Ammoniumchlorid und Ammoniumcyanoform zersetzte sich zwischen 120 und 150° langsam, wahrscheinlich infolge Polymerisation des Cyanoforms, zu einer in Wasser unlöslichen rotbraunen Masse, die kein 1,1-Diamino-2,2-dicyan-äthylen enthält. Für das Verhalten der übrigen Salzgemische ist das Beispiel der Methylaniliniumsalze besonders charakteristisch. Zwischen 105 und 110° entstand zunächst eine klare Schmelze, die sich jedoch nach wenigen Minuten zu trüben begann und bei gleichbleibender Temperatur nach etwa 30 Min. zu einer kaum gefärbten festen Masse erstarrt war. Im Gegensatz zu den Salzgemischen enthielten die in der Hitze daraus gebildeten Produkte in Wasser schwer lösliche Anteile. Sie konnten durch mehrfache Umkristallisation aus großen Volumina siedenden Wassers abgetrennt und gereinigt werden. Zur Identifizierung wurden kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen, Elementaranalysen und z. T. auch argentometrische Titrations von durch Umsetzung mit absol. äther. Bromwasserstoff-Lösung dar-

gestellten Bis-bromwasserstoff-Addukten durchgeführt. Die Ergebnisse entsprachen den Werten, die für das 1-Amino-1-phenylamino-2.2-dicyan-äthylen, das 1-Amino-1-[methyl-phenyl-amino]-2.2-dicyan-äthylen und das 1-Amino-1-[*o*-methyl-phenyl-amino]-2.2-dicyan-äthylen berechnet worden waren. Die Bildung der 1-Amino-1-phenylamino-2.2-dicyan-äthylen-Derivate erfolgt durch Umlagerung der cyanoformsauren Salze des Anilins und seiner Derivate bei erhöhter Temperatur nach Gl. (7).



Diese Reaktion entspricht der von F. WÖHLER aufgefundenen Umlagerung von Ammoniumcyanat in Harnstoff.

Die Infrarotspektren des 1-Amino-1-phenylamino-2.2-dicyan-äthylens (IX) (Abbild. 4) und der übrigen *N*-aryl-substituierten 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylen-Derivate sollten im Intervall 1500–1700/cm neben der symm. und asymm. Valenzschwingung des aromatischen Sechsrings noch jeweils drei weitere Absorptionsbanden des 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylen-Restes zeigen. Bei diesen drei Banden sollte es sich um je eine Absorption der δ -NH₂-Deformations- sowie der C=C- und



Abbild. 4. IR-Spektrum des 1-Amino-1-phenylamino-2.2-dicyan-äthylens

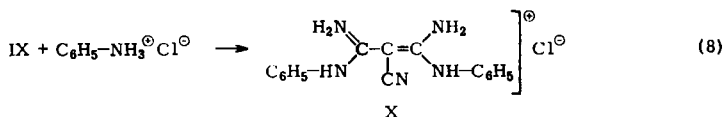
der asymm. CN₂-Valenzschwingung handeln. Nur beim 1-Amino-1-[*m*-nitro-phenyl-amino]-2.2-dicyan-äthylen (VII) ist in diesem Bereich außerdem noch die asymm. NO-Valenzabsorption der Nitrogruppe zu erwarten. Bei der Zuordnung der aromatischen Ringfrequenzen und der Absorption der NO₂-Gruppe wurden die Spektren des Anilins, Monomethylanilins, *o*-Toluidins und *m*-Nitrilanilins⁹⁾ herangezogen und angenommen, daß sich die hier interessierenden Banden der aromatischen Amine bei der Addition an Cyanoform nur wenig verschieben. Die übrigen Banden zwischen 1480 und 1700/cm können dem 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylen-Rest zugeordnet werden. Sie werden in Tab. 2 mit den entsprechenden Banden des 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylens³⁾ verglichen.

⁹⁾ R. MECKE, Spektrensammlung des Physikal.-Chem. Instituts der Univ. Freiburg i. Br., entnommen der „Documentation of Molecular Spectroscopy“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

Tab. 2. IR-Absorptionsbanden des 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylens und einiger *N*-Aryl-Derivate im Bereich 1480–1700/cm

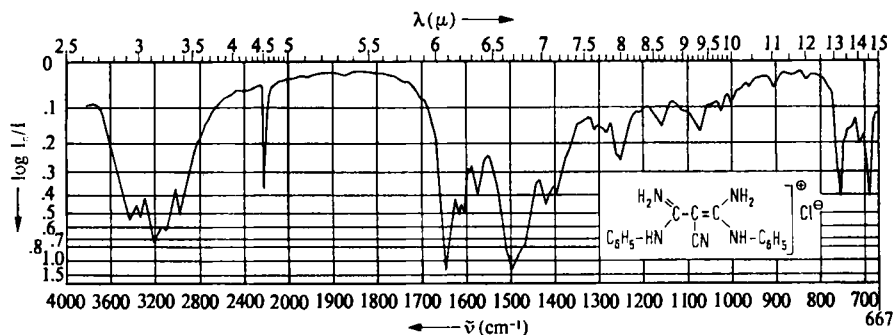
Zu- ordnung					
δ_{NH_2}	1658 Sch 1636 sst	1641 sst	1654 sst	1636 st—sst	1660 sst
$\nu_{\text{as C}_6}$	—	1598 st—sst	1598 s—m	1588 Sch	1605 sst
$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	1546 sst	1572 sst	1554 st—sst	1557 st—sst	1569 st—sst
$\nu_{\text{as NO}_2}$	—	—	—	—	1535 sst
$\nu_{\text{as CN}_2}$	1509 m	1514 Sch	?	1523 m—st	1518 m—st
$\nu_{\text{s C}_6}$	—	1497 m	1498 st	1492 m	1482 m—st

Das äquimolare Gemisch aus 1-Amino-1-phenylamino-2.2-dicyan-äthylen (IX) und Aniliniumchlorid, das sich aus dem Gemisch der Aniliniumsalze durch Umlagerung des Aniliniumcyanoforns nach Gl. (7) gebildet hatte, reagierte bei Erhöhung der Temperatur auf 190° weiter, wobei allerdings auch teilweise thermische Zersetzung eintrat. Die entstandenen Reaktions- und Zersetzungsprodukte konnten auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Aceton voneinander getrennt werden. Neben einem leicht löslichen orangefarbenen Produkt, das nicht näher identifiziert wurde, und neben völlig unlöslichem Ammoniumchlorid konnte eine in Aceton schwerlösliche Substanz isoliert werden. Sie bestand aus leicht wasserlöslichen farblosen Kristallen mit einem ohne weiteres argentometrisch-potentiometrisch bestimmbareren Chloridgehalt. Die Analysenergebnisse sowie das mittlere Molekulargewicht aus der Gefrierpunktniedrigung wäßr. Lösungen ließen vermuten, daß sich in Analogie zu der eingehend untersuchten Addition von zwei Moll. Halogenwasserstoff an das 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylen und seine Derivate³⁾ auf folgendem Wege ein Salz



der Form X gebildet habe, dessen Kation durch eine Reihe energetisch sehr ähnlicher mesomerer Grenzstrukturen in besonderem Maße durch Resonanz stabilisiert sein dürfte.

Das Infrarotspektrum dieser Verbindung (Abbild. 5) zeigt insbesondere im Bereich 1500–1700/cm eine Ähnlichkeit mit dem Spektrum des 1-Amino-1-phenylamino-2.2-dicyan-äthylens (IX) (Abbild. 4), die darauf schließen läßt, daß bei der Addition von Aniliniumchlorid an IX die charakteristische C=C(NH₂)-NH-C₆H₅-Konfiguration erhalten geblieben ist, und der bei der Addition aus einer Cyangruppe gebildete neue Molekülteil eine gleiche, evtl. spiegelbildsymmetrische Konfiguration besitzt. Außerdem zeigt das Spektrum in Übereinstimmung mit der Konstitutionsannahme X eine intensive Cyan-Valenzabsorption bei 2215/cm.



Abbild. 5. IR-Spektrum des Reaktionsprodukts zwischen 1-Amino-1-phenylamino-2.2-dicyan-äthlen und Aniliniumchlorid

Dem Direktor des Laboratoriums für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart, Herrn Professor Dr. J. GOUBEAU, bin ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Kaliumcyanoform wurde nach E. COX und A. FONTAINE¹⁰⁾ durch Umsetzung von Monobrom-malonsäure-dinitril mit KCN dargestellt.

1. *1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthlen* (II, $X = Cl$): Eine Lösung von 10.0 g $KC(CN)_3$ in 75 ccm Wasser wurde mit 75 ccm konz. Salzsäure bei Raumtemperatur versetzt. Innerhalb weniger Minuten schied sich aus der Lösung ein aus farblosen Nadelbüscheln bestehender Niederschlag aus. Ausb. 9.2 g (93 % d. Th.). Die Kristalle zersetzten sich bei 147° unter Braunfärbung. Bei der argentometrisch-potentiometrischen Titration der stark sauer reagierenden wäbr. Lösung ergaben sich zwei äquidistante Potentialsprünge, die nacheinander den Abschluß der $AgCl$ - und der $AgC(CN)_3$ -Fällung¹¹⁾ anzeigten. Eine gewisse Ungenauigkeit der auf diesem Wege bestimmten HCl - und $HC(CN)_3$ -Gehalte ist durch den geringen Unterschied in den Löslichkeitsprodukten der Silbersalze bedingt. Die Titration und die Elementaranalyse führten zu folgenden Ergebnissen:

$C_4H_2ClN_3$ (127.5)	Ber. C 37.67	H 1.58	HCl 28.59	$HC(CN)_3$ 71.41
	Gef. C 37.53	H 1.57	HCl 27.73	$HC(CN)_3$ 72.06

Die alkalimetrisch-potentiometrische Titration mit Natronlauge ergab einen für die Titration einer starken Säure charakteristischen Potentialverlauf mit nur einem Potentialsprung und einem Äquivalentgewicht von 64.2 ($1/2$ Mol.-Gew. von $C_4H_2ClN_3$ ber. 63.8). Aus der Gefrierpunktserniedrigung etwa 0.1 bis 0.15 *m* wäbr. Lösungen ergaben sich Mol.-Gew. von 32.0 und 32.2 ($1/4$ Mol.-Gew. von $C_4H_2ClN_3$ ber. 31.9).

Die IR-Aufnahmen in KBr sowie in Nujol- und Hostafionöl waren identisch. Sie zeigen folgende Absorptionsbanden:

3331 st—sst, 3166 st—sst, 2490 ss, 2241 st, 2228 st, 2181 m—st, 1652 sst, 1556 st—sst, 1398 s, 1368 m, 1341 Sch, 1115 s—m, 1085 ss, 1019 ss, 855 m—st, 686 m—st, 622 st, 593 st—sst, 520 s, 422 s, 342 m, 336 Sch, 300 ss (?).

¹⁰⁾ Bull. Soc. chim. France 1954, 948.

¹¹⁾ Löslichkeitsprodukte von $AgCl$ $1.8 \cdot 10^{-10}$ (25°) nach A. THIEL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35, 274 [1929], und von $AgC(CN)_3$ $4.6 \cdot 10^{-9}$ (20°) nach L. BIRCKENBACH und K. HUTTNER⁷⁾.

2. *N-Deuteriertes 1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthylen*: Darstellung analog der Wasserstoff-Verbindung durch Vereinigung einer $KC(CN)_3$ -Lösung in D_2O mit einer gesätt. Lösung von DCl in D_2O . Die Analyse durch potentiometrisch-argentometrische Titration ergab:

$C_4D_2ClN_3$ (129.6) Ber. DCl 28.92 $DC(CN)_3$ 71.08 Gef. DCl 28.37 $DC(CN)_3$ 72.01

Das IR-Spektrum wurde mit Hostafion- (3800–1325/cm) und Paraffinöl-Paste (1325 bis 278/cm) aufgenommen:

2481 m, 2320 m, 2225 st, 2204 st, 1557 sst, 1371 m–st, 1261 s–m, 1149 ss–s, 1005 s–m, 997 Sch, 738 m, 660 s, 644 m, 611 m, 588 m, 503 st, 472 m, 412 s, 379 ss (?), 340 m, 301 ss.

3. *1-Brom-1-amino-2.2-dicyan-äthylen (II, X = Br) und 1-Jod-1-amino-2.2-dicyan-äthylen (II, X = J)*: Zur Darstellung wurden jeweils Lösungen von 10 g $KC(CN)_3$ in 65 ccm Wasser mit 65 ccm 40-proz. wäbr. Brom- oder 57-proz. Jodwasserstoffsäure umgesetzt. In beiden Fällen begann die Kristallabscheidung erst nach einigen Minuten und war nach 1 bis 2 Stdn. beendet. Ausbeuten zwischen 97 und 98% d. Th. Da beide Verbindungen in Wasser nur wenig löslich waren, wurde zur Analyse in verd. Natronlauge gelöst und anschließend mit Essigsäure angesäuert. Die argentometrisch-potentiometrische Titration ergab folgende Zusammensetzung:

$C_4H_2BrN_3$ (172.0) Ber. HBr 47.05 $HC(CN)_3$ 52.95 Gef. HBr 47.08 $HC(CN)_3$ 51.95

$C_4H_2JN_3$ (219.0) Ber. HJ 58.41 $HC(CN)_3$ 41.59 Gef. HJ 57.99 $HC(CN)_3$ 40.89

IR-Spektrum des *1-Brom-1-amino-2.2-dicyan-äthylens* (in KBr):

3323 st, 3165 st–sst, 2239 Sch, 2224 st, 2181 m–st, 1647 sst, 1548 sst, 1394 ss, 1341 m, 1246 ss (?), 1117 s–m, 814 m, 670 m, 582 sst, 507 s–m, 418 ss (?), 373 m, 323 s, 294 m, 279 s.

IR-Spektrum des *1-Jod-1-amino-2.2-dicyan-äthylens* (in KBr):

3315 st, 3148 st–sst, 2221 Sch, 2211 st, 2179 m, 1647 sst, 1525 sst, 1396 ss, 1325 m–st, 1245 s, 1162 ss, 1119 s, 1016 ss–s, 804 m, 786 s, 686 m–st, 648 m, 571 st–sst, 488 ss (?), 450 s, 338 s, 303 ss.

4. *Versuche zur Darstellung des β -Chlor- β -amino- α -cyan-acrylsäure-imidiumchlorid-chlorids (V, X = Cl)*: Als in eine gesätt. äther. *1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthylens*-Lösung unter Eiskühlung trockener *Chlorwasserstoff* eingeleitet wurde, schied sich im Verlaufe einer Stde. ein farbloser kristalliner Niederschlag folgenden Chlorgehaltes aus:

$C_4H_2ClN_3$ (127.5) Ber. Cl 27.80

$C_4H_4Cl_3N_3$ (200.5) Ber. Cl 53.01

Gef. Cl 30.29

Bei Zugabe eines Überschusses von *Antimon(V)-chlorid* zu einer Aufschlammung von *1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthylens* in trockenem Methylenchlorid entstand eine klare Lösung. Beim Einleiten trockenen *Chlorwasserstoffs* unter Eiskühlung bildete sich ein an den Gefäßwänden haftender Niederschlag folgender Zusammensetzung:

$C_4H_2Cl_6N_3Sb$ (426.6) Ber. Cl 49.87 Sb 28.54 Gef. Cl 49.87 Sb 28.10

Bei Wiederholung des vorangegangenen Versuchs unter Einleiten des *Chlorwasserstoffs* in die unter Rückfluß siedende Lösung entstand ein kristalliner Niederschlag folgender Zusammensetzung:

$C_4H_2Cl_6N_3Sb$ (426.6) Ber. Cl 49.87

$C_4H_4Cl_8N_3Sb$ (499.5) Ber. Cl 56.79

Gef. Cl 51.50

5. *β -Brom- β -amino- α -cyan-acrylsäure-imidiumbromid-bromid (V, X = Br)*: Bei der Vereinigung etwa gleichgroßer Volumen gesätt. äther. *1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthylens*-Lösung mit frisch bereiteter äther. *Bromwasserstoff*-Lösung fiel nach einigem Stehenlassen unter

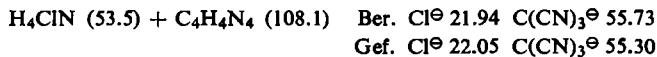
Eiskühlung ein farbloser kristalliner Niederschlag aus. Wenn dieser Niederschlag mehrere Stunden in der gerührten Reaktionslösung verblieb, bevor er unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert wurde, ergab die potentiometrisch-argentometrische Titration in schwach essigsaurer acetat-gepufferter Lösung folgende Zusammensetzung:



Das IR-Spektrum dieser Verbindung wurde zwischen 3800 und 1300/cm mit einer Hostafonöl- und zwischen 1300 und 632/cm mit einer Paraffinöl-Paste aufgenommen:

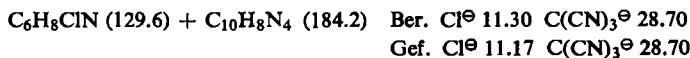
3298 ss—s, 3136 s—m, 2905 st—sst, 2724 Sch, 2231 m—st, 1664 st, 1645 st, 1568 m, 1544 s—m, 1466 st—sst, 1328 sst, 1098 s, 750 s, 687 s—m.

6. *Umsetzung von 1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthylen mit Ammoniak*: Beim Einleiten trockenen Ammoniaks in eine gesätt. äther. Lösung von 1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthylen fiel sofort ein farbloser in Wasser leicht löslicher Niederschlag. Die argentometrisch-potentiometrische Titration ergab zwei äquidistante Potentialsprünge und folgende, einem äquimolaren Gemisch aus Ammoniumchlorid und Ammoniumcyanoform entsprechende Analysenwerte:

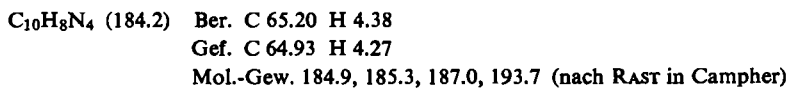


Bei 200° ging das Salzgemisch unter Ausstoßen von Ammoniumchlorid-Nebeln in einer schnell und exotherm verlaufenden Reaktion in eine rotorange gefärbte wasserunlösliche Substanz über. Zwischen 120 und 150° fand diese Umwandlung langsam im Verlaufe einiger Stunden statt.

7. *1-Amino-1-phenylamino-2.2-dicyan-äthylen (IX)*: Eine Lösung von 1.53 g 1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthylen (12 mMol) in etwas mehr als 100 ccm absol. Äther wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 2.44 g Anilin (26 mMol) in 30 ccm absol. Äther versetzt. Es bildete sich sofort ein in Wasser gut löslicher farbloser Niederschlag, dessen argentometrisch-potentiometrische Titration in Übereinstimmung mit den Erwartungen für ein äquimolares Gemisch aus Aniliniumchlorid und Aniliniumcyanoform zwei äquidistante Potentialsprünge und folgende Analysenwerte ergab:



Wenn dieses Salzgemisch 1 bis 2 Stdn. auf 145–150° erhitzt wurde, sinterte es unter leichter Gelbfärbung. Nach Erkalten wurde das Produkt pulverisiert und mehrmals mit kaltem Wasser ausgezogen. Der Rückstand wurde anschließend zweimal aus mehreren Litern siedenden Wassers umkristallisiert. Lange verzweigte Nadeln von IX, Schmp. 236°.



In einer konz. Lösung von Bromwasserstoff in Äther war IX löslich. Nach einigem Stehenlassen wurde die Lösung i. Vak. eingengt und das zurückbleibende kristalline Produkt argentometrisch titriert.



Das IR-Spektrum von IX wurde in KBr aufgenommen und zeigte im NaCl-Bereich folgende Banden:

3450 st, 3298 st, 3208 st, 3120 Sch, 2916 s, 2218 st, 2182 sst, 2140 Sch, 1641 sst, 1598 st—sst, 1572 sst, 1514 Sch, 1497 m, 1460 m, 1396 m, 1298 ss (?), 1265 s—m, 1235 s—m, 1176 Sch, 1049 s, 743 m, 694 m, 654 s—m.

8. *1-Amino-1-[methyl-phenyl-amino]-2.2-dicyan-äthylen und 1-Amino-1-[o-methyl-phenyl-amino]-2.2-dicyan-äthylen*: Die Umsetzungen zwischen *1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthylen* und *Monomethylanilin* bzw. *o-Toluidin* entsprachen der Umsetzung mit Anilin weitgehend. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Das IR-Spektrum des dabei erhaltenen *1-Amino-1-[methyl-phenylamino]-2.2-dicyan-äthylens* wurde in KBr aufgenommen:

3356 st, 3314 st, 3210 st—sst, 2910 s, 2830 Sch, 2208 st, 2180 st—sst, 1654 sst, 1598 s—m, 1583 ss—s, 1554 st—sst, 1498 st, 1482 st, 1455 s, 1417 m, 1384 s—m, 1296 ss (?), 1283 ss, 1247 ss—s, 1169 ss (?), 1132 Sch, 1087 s—m, 1071 Sch, 1023 s—m, 983 ss, 846 ss, 807 ss, 789 m, 702 m, 659 s, 640 m.

Die IR-Aufnahme des *1-Amino-1-[o-methyl-phenylamino]-2.2-dicyan-äthylens* in KBr zeigte folgende Absorptionsbanden:

3452 st, 3303 st—sst, 3228 st, 3142 m, 2924 s—m, 2847 ss, 2333 ss, 2211 st, 2184 st—sst, 2141 s, 1636 st—sst, 1588 Sch, 1557 sst, 1523 m—st, 1492 m, 1463 s—m, 1393 m—st, 1288 ss, 1238 s, 1195 ss, 1158 Sch, 1145 s—m, 1112 m, 1061 ss (?), 1028 s, 805 m, 758 st, 701 m, 666 ss.

Tab. 3. Umsetzungen von *1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthylen* mit *Monomethylanilin* und *o-Toluidin*

Umsetzung von <i>1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthylen</i> mit		<i>Monomethylanilin</i>	<i>o-Toluidin</i>
	Formel und ber. Mol.-Gew.	$C_7H_{10}ClN$ (143.6) + $C_{11}H_{10}N_4$ (198.2)	
Salzgemisch aus äther. Lösung	Analyse Ber. Cl^{\ominus}	10.37	10.37
	Gef. Cl^{\ominus}	10.21	10.22
	Ber. $C(CN)_3^{\ominus}$	26.35	26.35
	Gef. $C(CN)_3^{\ominus}$	26.48	26.39
	Reaktionstemperatur	105—110°	150°
	Reaktionsdauer	30 Min.	90 Min.
	Formel und ber. Mol.-Gew.	$C_{11}H_{10}N_4$ (198.2)	
In Wasser schwerlösl.	Gef. Mol.-Gew.	194.1, 198.8	195.1, 198.0
Anteil nach dem Erhitzen	Analyse Ber.	C 66.65 H 5.08	—
	Gef.	C 66.32 H 5.15	—
	Schmp.	243°	188.5—190°

9. *β -Amino- β -phenylamino- α -cyan-acrylsäure-[N-phenyl-amidinium-chlorid] (X)*: Die durch Erhitzen des äquimolaren Gemisches von *Aniliniumchlorid* und *Aniliniumcyanoform* auf 145—150° entstandene äquimolare Mischung aus *1-Amino-1-phenylamino-2.2-dicyan-äthylen* und *Aniliniumchlorid* schmolz beim Erhitzen auf 190° zunächst, um dann bei gleicher Temperatur im Verlaufe 1 Stde. wieder zu erstarren. Nach dem Abkühlen wurde der gelborange gefärbte Schmelzkuchen pulverisiert und mit trockenem Aceton digeriert, wobei sich eine farbige Komponente des Reaktionsprodukts löste. Es hinterblieb ein farbloser kristalliner Rückstand, der 30 Stdn. lang im Soxhlet-Apparat mit trockenem Aceton extrahiert wurde. Der dabei verbleibende Rückstand erwies sich bei argentometrischer Titration als Ammoniumchlorid. Aus dem Extrakt kristallisierte die farblose Substanz X, die durch nochmalige Extraktion mit Aceton gereinigt wurde.

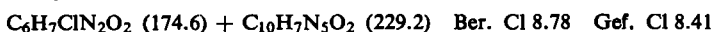
$C_{16}H_{16}ClN_5$ (313.8) Ber. C 61.24 H 5.14 Cl 11.30 Gef. C 61.18 H 5.21 Cl 11.26

Die Mol.-Gew.-Bestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung 0.1 bis 0.2 m wäbr. Lösungen ergab Werte von 153.8, 154.1 und 157.4, Mittelwert 155.1 ($1/2$ Mol.-Gew. von $C_{16}H_{16}ClN_5$ ber. 156.9).

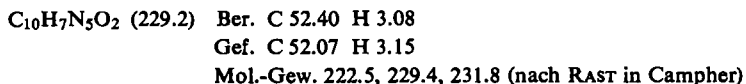
Die IR-Aufnahme in KBr, die mit einer Aufnahme in Paraffinöl identisch war, zeigte folgende Absorptionsbanden:

3391 st, 3310 st, 3183 st—sst, 3086 st, 2954 st, 2215 st, 1642 sst, 1614 st, 1602 st, 1588 ss, 1570 m—st, 1492 sst, 1471 Sch, 1420 st, 1390 st, 1310 s, 1283 s, 1262 Sch, 1250 m, 1160 s—m, 1075 s—m, 1024 s, 1002 s, 961 ss, 903 s, 829 s, 761 Sch, 754 st, 728 ss—s, 708 s—m, 688 st.

10. *1-Amino-1-[m-nitro-phenylamino]-2.2-dicyan-äthylen (VII)*: Nach Vereinigung der Lösungen von 0.99 g *1-Chlor-1-amino-2.2-dicyan-äthylen* (7.8 mMol) in 75 ccm absol. Äther und von 2.55 g *m-Nitranilin* (18.4 mMol) in 50 ccm absol. Äther kam es langsam zur Abscheidung gelber Nadeln. Als der Niederschlag nach 12 Tagen abfiltriert wurde, schieden sich aus dem Filtrat auch noch weiterhin Nadeln ab. Sie waren in kaltem Wasser nur teilweise mit saurer Reaktion löslich. Der wäßr. Extrakt zeigte bei argentometrisch-potentiometrischer Titration nur einen Potentialsprung, aus dem sich folgender Chloridgehalt des Reaktionsprodukts ergab:



Das gesamte Reaktionsprodukt war jedoch in etwa 4 l siedenden Wassers löslich. Beim Abkühlen kristallisierte VII in blaßgelben Nadeln aus, die nach nochmaliger Umkristallisation einen Schmp. von 253° zeigten.



VII war in konz. äther. Bromwasserstoff-Lösung löslich. Der beim Einengen der Lösung i. Vak. zurückbleibende kristalline Rückstand zeigte folgenden Bromidgehalt:



IR-Spektrum des *1-Amino-1-[m-nitro-phenylamino]-2.2-dicyan-äthylens* (in KBr):
3420 st—sst, 3316 m—st, 3215 st, 3077 Sch, 2910 s, 2825 Sch, 2219 m—st, 2199 st, 2144 Sch, 1660 sst, 1605 sst, 1569 st—sst, 1535 sst, 1518 m—st, 1482 s—m, 1460 m—st, 1399 m—st, 1348 sst, 1307 m, 1258 m, 1165 Sch, 1153 s, 1087 s—m, 1059 s—m, 997 ss—s, 933 ss—s, 914 ss (?), 894 m, 832 s—m, 808 m, 784 s—m, 739 m—st, 687 m, 674 m, 663 Sch.

Die IR-Spektren wurden mit einem linear in Wellenzahlen registrierenden Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 21 mit einem NaCl-Prisma aufgenommen. Im CsBr-Bereich registrierte das Gerät linear in Wellenlängen.