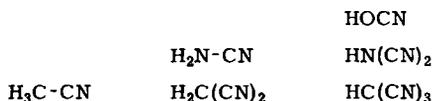


ECKHARD ALLENSTEIN und PETER QUIS¹⁾**Additionsprodukte von Halogenwasserstoffen an Malodinitril**

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 17. Januar 1964)

Malodinitril ergibt mit flüssigem Bromwasserstoff bzw. Deuteriumbromid bei -78° ein Tris-bromwasserstoff- bzw. Tris-deuteriumbromid-Addukt. Durch Auswertung des 1500–1700/cm-Bereichs der IR-Spektren konnte die Konstitution III bewiesen werden. Durch Äthanolyse des Tris-bromwasserstoff-Addukts wurde das Malondiimidium-diäthylester-dibromid (VII) erhalten. Mit flüssigem Chlorwasserstoff reagierte Malodinitril bei -85° nicht, während sich mit flüssigem Jodwasserstoff ein Tris-jodwasserstoff-Addukt bildete, dessen extreme thermische Instabilität keine IR-spektroskopische Untersuchung gestattete.

Aus der folgenden systematischen Reihe von Cyanverbindungen sind bisher, mit nur einer Ausnahme, von allen Verbindungen Additionsprodukte mit Halogenwasserstoffen dargestellt und in ihrer Konstitution aufgeklärt worden. Nachdem zuerst von F. WÖHLER²⁾ das Carbamidsäurechlorid als Addukt von Chlorwasserstoff an Cyan säure dargestellt worden ist, sind in der Folgezeit Halogenwasserstoff-Addukte des



Cyanamids³⁻⁵⁾, Dicyanimids⁶⁻⁸⁾, Acetonitrils⁹⁻¹²⁾ und Cyanoforns^{13,14)} beschrieben worden. Dagegen ist über die Isolierung von Halogenwasserstoff-Addukten des monomeren Malodinitrils bisher nichts bekannt. Bei Umsetzung von Malodinitril mit Chlor- und Bromwasserstoff in Benzol bzw. Tetrahydrofuran wurde 2-Amino-1.1.3-tricyanpropen-(1) (Dimeres Malodinitril) und ein cyansubstituiertes 6-Brom-2.4-diaminopyridin¹⁵⁾ erhalten. Bei der Bildung des Pyridin-Derivats wurde von den Autoren¹⁵⁾ ein 1:1-Addukt aus Malodinitril und Bromwasserstoff der Form I als Zwischenprodukt angenommen, ohne daß diese Verbindung jedoch isoliert worden ist.

1) P. QUIS, Teil der Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

2) Liebigs Ann. Chem. **45**, 357 [1843].

3) E. MULDER und J. A. R. SMIT, Ber. dtsh. chem. Ges. **7**, 1634 [1874].

4) E. DRECHSEL, J. prakt. Chem. [2] **11**, 314 [1875].

5) M. KUHN und R. MECKE, Chem. Ber. **94**, 3016 [1961].

6) Ch. MAUGUIN und L. J. SIMON, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **170**, 988 [1920].

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

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

9) A. GAUTIER, Liebigs Ann. Chem. **142**, 289 [1867].

10) C. ENGLER, Liebigs Ann. Chem. **149**, 297 [1869].

11) F. KLAGES und W. GRILL, Liebigs Ann. Chem. **594**, 21 [1955].

12) E. ALLENSTEIN und A. SCHMIDT, IR-spektroskopische Untersuchung der Halogenwasserstoff-Addukte des Acetonitrils, Spectrochim. Acta [London], im Druck.

13) E. L. LITTLE, Amer. Pat. 2773892 [1956], C. **1959**, 10398.

14) E. ALLENSTEIN, Chem. Ber. **96**, 3230 [1963].

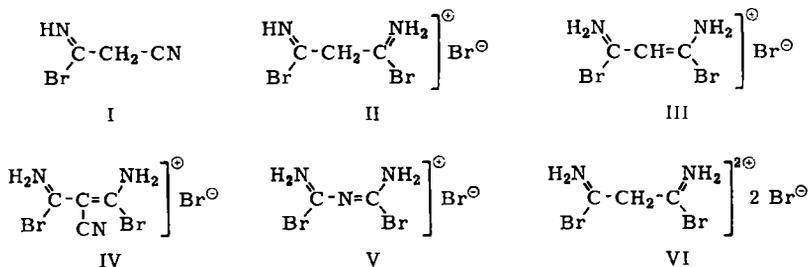
15) R. A. CARBONI, D. D. COFFMAN und E. G. HOWARD, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2838 [1958].

Nachdem eine Reihe von Versuchen fehlgeschlagen war, Additionsverbindungen des monomeren Malodinitrils mit Halogenwasserstoffen durch Umsetzung der Komponenten in wasserfreien Lösungsmitteln darzustellen, haben wir schließlich trockenes und feinpulverisiertes Malodinitril mit flüssigen, unverdünnten Halogenwasserstoffen umzusetzen versucht.

In flüssigem Chlorwasserstoff löste sich das Malodinitril bei -85° völlig auf. Nach Abdampfen des Chlorwasserstoffs blieb ein kristallines Produkt zurück, das jedoch durch Schmelzpunkt und IR-Spektrum als nichtumgesetztes Malodinitril identifiziert werden konnte.

Mit flüssigem Bromwasserstoff setzte sich das Malodinitril jedoch bei -78° im Verlaufe mehrerer Stunden zu einem in HBr unlöslichen farblosen Pulver um. Das nach Abdampfen des Bromwasserstoffs erhaltene sehr feinteilige Produkt erwies sich als sehr temperatur- und feuchtigkeitsempfindlich. Bei Raumtemperatur trat bald, bei 0° jedoch erst nach ein bis zwei Stunden Zersetzung unter Bildung eines rotorangefarbig bis braunen, wahrscheinlich polymeren Produkts ein. Bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit zersetzte sich die Verbindung selbst bei -18° sehr schnell. Diese Instabilität erschwerte die Handhabung und beschränkte die Möglichkeiten zu einer eingehenden Untersuchung. Argentometrisch-potentiometrische Bromid-Bestimmungen ergaben, daß sich eine Additionsverbindung aus Bromwasserstoff und Malodinitril im Molverhältnis 3 : 1 gebildet hatte. Zum gleichen Ergebnis führte die Untersuchung des unter entsprechenden Bedingungen dargestellten Addukts mit Deuteriumbromid.

Unter der Voraussetzung einer Anlagerung von HBr an monomeres Malodinitril ergeben sich für das Tris-bromwasserstoff-Addukt die beiden Konstitutionsmöglichkeiten II und III. III entspricht weitgehend den Konstitutionen der Tris-bromwasserstoff-Addukte des Cyanoforns (IV)^{14,16} und des Dicyanimids (V)^{8,17}, deren Kationen, ebenso wie das von III, insbesondere durch zwei energetisch völlig gleichwertige mesomere Grenzformen mehr resonanzstabilisiert sein dürften als die übrigen Konstitutionsmöglichkeiten.

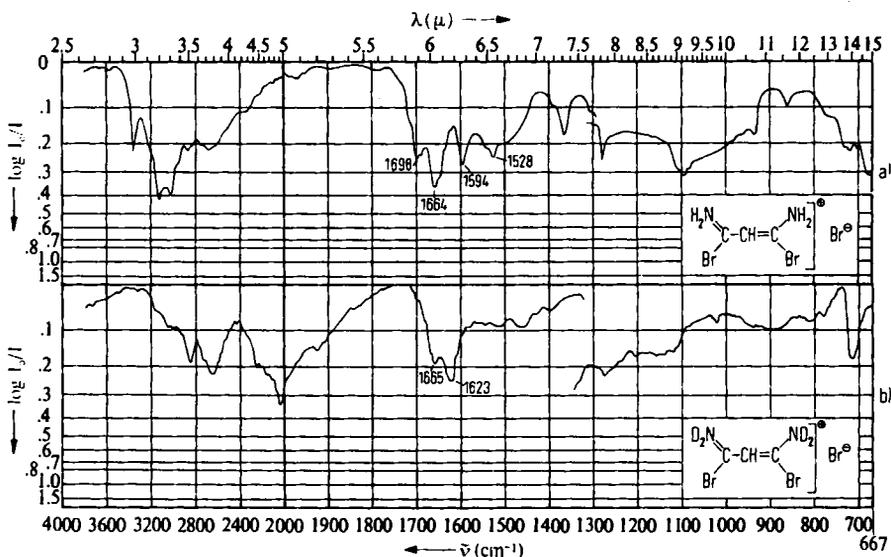


Die Bildung eines Tris-bromwasserstoff-Addukts des Malodinitrils spricht unserer Ansicht nach bereits für das Vorliegen der Form III, da II infolge der Basizität der Iminogruppen unter den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen mit einem vierten Mol. Bromwasserstoff in das Salz VI übergehen sollte.

¹⁶⁾ E. ALLENSTEIN und P. QUIS, Chem. Ber. **96**, 1035 [1963].

¹⁷⁾ E. ALLENSTEIN und P. QUIS, Chem. Ber. **96**, 2918 [1963].

Zwischen den Konstitutionen II und III kann außerdem mit Hilfe der IR-Spektren unterschieden werden, wobei die für beide Formen unterschiedliche Zahl der im Intervall 1500–1700/cm zu erwartenden Absorptionsbanden besonders charakteristisch sein dürfte. Von den Eigenschwingungen der Kationen von II und III absorbieren im genannten Bereich die C=N- und C=C-Valenz- sowie die δ_{NH_2} -Deformationsschwingungen von Amino- und Imidiumgruppen, während die NH-Deformationsschwingungen von Iminogruppen außerhalb dieses Bereichs im längerwelligen Gebiet liegen. Demnach wären zwischen 1500 und 1700/cm bei Vorliegen der Form II drei und für III vier Absorptionsbanden zu erwarten. Davon sollten bei *N*-Deuterierung jeweils die δ_{NH_2} -Deformationsabsorptionen verschwinden, d. h. beide Formen sollten nur noch jeweils zwei Absorptionen von Doppelbindungsvalenzschwingungen zeigen.



Abbild. 1. IR-Spektrum des Addukts von a) 3 Moll. HBr und b) 3 Moll. DBr an Malodinitril

Da in den IR-Spektren der Tris-bromwasserstoff-Verbindung des Malodinitrils (Abbild. 1 a) wie auch der entsprechenden Verbindung des Cyanoforns (Tab.) zwischen 1500 und 1700/cm vier Banden liegen, im Tris-deuteriumbromid-Addukt (Abbild. 1 b) dagegen nur noch zwei, kann auf das Vorliegen der Verbindungen in der Form III geschlossen werden.

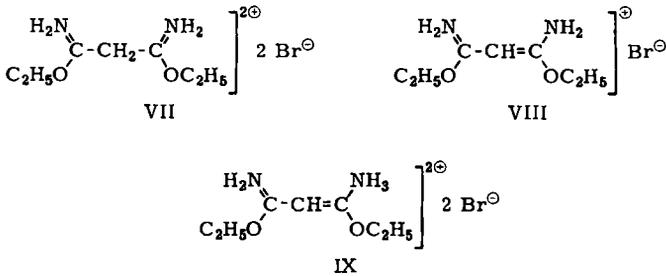
Zum Beweis der Annahme, daß das Reaktionsprodukt aus Malodinitril und Bromwasserstoff monomer ist und es sich nicht um ein HBr-Addukt an dimerisiertes Malodinitril¹⁵⁾ oder ähnliches handelt, haben wir versucht, ein Äthanolysenprodukt darzustellen und es als Reaktionsprodukt des monomeren Tris-bromwasserstoff-Addukts zu identifizieren. Da die Reaktion mit unverdünntem Alkohol bei Raumtemperatur sehr heftig unter teilweiser Polymerisation verlief, setzten wir das Addukt mit Äthanol bei -78° im Molverhältnis 1 : 2 um und benutzten eine verdünnte Lösung von absol.

IR-Absorptionsbanden der Tris-bromwasserstoff-Addukte des Malodinitrils, Cyanoforms¹⁴⁾ und Dicyanimids⁸⁾ sowie des Bis-bromwasserstoff-Addukts von 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylen¹⁶⁾ im Bereich 1500–1700/cm

Kationen (Anion Br [⊖])				
	$\nu_{C=N}$	1698 m-st	1664 st	1674 sst
$\nu_{C=C}$	1664 sst	1645 st	1633 st-sst	1626 st-sst
δ_{NH_2}	1594 st	1568 m	1571 m	1595 sst
$\nu_{CN_2(asymm.)}$	1528 m	1544 s-m	1521 st-sst	?
	—	—	1506 st	—

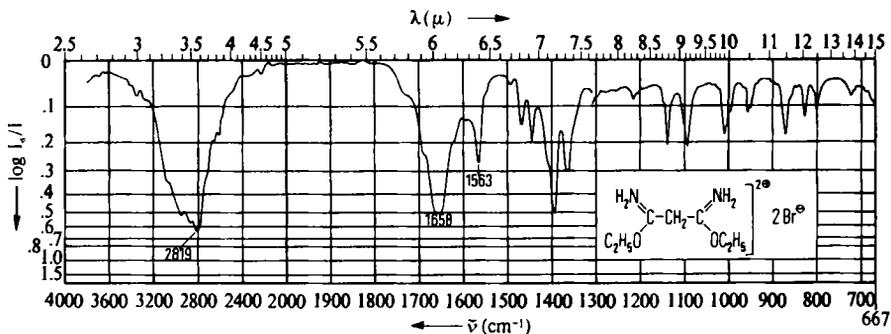
Äthanol in absol. Äther. Unter diesen Bedingungen bildete sich ein festes, farbloses Produkt, dessen Zusammensetzung den für das Malondiimidium-diäthylester-dibromid (VII) erwarteten Werten entsprach.

Wir hatten zunächst als Reaktionsprodukt von III mit Äthanol das β -Amino- β -äthoxy-acrylsäure-imidium-äthylester-bromid (VIII) erwartet, das jedoch auf Grund des Analyseergebnisses ausgeschlossen werden konnte. Außerdem ist noch eine weitere Form IX mit gleicher analytischer Zusammensetzung wie VII zu diskutieren, die durch Addition eines Protons an das freie Elektronenpaar der Aminogruppe von VIII zustandekäme. Diese Form ist jedoch aus energetischen Gründen sehr unwahrscheinlich, da bei ihrer Bildung die Mesomeriemöglichkeit des Kations von



VIII wesentlich eingeschränkt würde. Die Aminogruppen derartiger resonanzstabilisierter Kationen besitzen infolge ihres partiellen Imidium-Charakters keine basischen Eigenschaften mehr, was bereits durch die Tatsache belegt ist, daß sich nur Tris-halogenwasserstoff-Addukte des Malodinitrils (III), Cyanoforms (IV)¹⁴⁾ und Dicyanimids (V)⁸⁾ und keine Tetra-halogenwasserstoff-Verbindungen bilden.

Auf Grund dieser Überlegung ergibt sich die Malondiimidium-diäthylester-dibromid-Form VII als einzige Konstitutionsmöglichkeit des Alkoholysenprodukts, womit auch das IR-Spektrum (Abbild. 2) übereinstimmt. Es zeigt im Intervall 1500 bis 1700/cm zwei intensive Banden bei 1658 und 1563/cm, bei denen es sich um jeweils zufällig zweifach entartete $\nu_{C=N}$ - und δ_{NH_2} -Absorptionen handeln dürfte. Diese Banden und eine sehr intensive ν_{NH} -Absorption bei 2819/cm finden sich zudem in



Abbild. 2. IR-Spektrum des Malondiimidium-diäthylester-dibromids (VII)

ähnlicher Lage wie die diesen Schwingungen von F. KORTE und K. TRAUTNER¹⁸⁾ zugeordneten Banden 2810, 1670 und 1584/cm beim Malonmonoimidium-diäthylesterbromid. Die isomere Form IX wäre dagegen mit dem IR-Spektrum nicht zu vereinbaren, da bei ihrem Vorliegen zwischen 1500 und 1700/cm zwei Doppelbindungsvalenz- und drei NH₂- bzw. NH₃-Deformationsschwingungen absorbieren sollten, die wegen der im Vergleich zu VII geringeren Symmetrie des Kations kaum entarten dürften.

Bei der Umsetzung von Malodinitril mit flüssigem siedendem Jodwasserstoff bildete sich ebenfalls ein blaßgelbes, festes 1:3-Produkt. Es gelang jedoch nicht, von der thermisch sehr instabilen Verbindung eine IR-Aufnahme zu erhalten.

Wir danken dem Direktor des Laboratoriums für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart, Herrn Professor Dr. J. GOUBEAU, für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit. Außerdem sind wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Gewährung eines Stipendiums und für apparative Hilfe sehr zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Für die IR-Aufnahmen stand uns ein linear in Wellenzahlen registrierendes Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 21 mit einem NaCl-Prisma zur Verfügung.

1. *β*-Brom-*β*-amino-acrylsäure-imidiumbromid-bromid (III): Auf ca. 500–800 mg feinpulverisiertes und längere Zeit im Vakuumexsikkator über P₄O₁₀ getrocknetes Malodinitril wurden 25–30 ccm trockener Bromwasserstoff kondensiert. Nach 12–14 Stdn. bei –78° hatte sich aus den Kristallen des Malodinitrils ein sehr feinkörniger, farbloser Niederschlag gebildet. Das nach Abdampfen des HBr erhaltene Pulver begann sich bei Eiskühlung erst nach 1–2 Stdn. langsam gelb bis orange zu verfärben, während es sich bei Raumtemperatur merklich schneller unter Bildung einer rotorangefarbig bis braunen, in Wasser kaum löslichen Masse zersetzte. Bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit trat sofort, auch schon bei –18°, lebhafte Zersetzung unter Verfärbung ein. In Wasser löste sich die Substanz mit heftiger Reaktion zu einer klaren, stark sauer reagierenden Lösung. Die analytische Untersuchung konnte nur durch potentiometrisch-argentometrische Titration des Bromids in derartigen wäßr. Lösungen erfolgen. Wegen der Zersetzlichkeit konnten keine Verbrennungsanalysen ausgeführt werden.

C₃H₅Br₂N₂]Br (308.8) Ber. Br 77.63 Gef. Br 77.50

¹⁸⁾ Chem. Ber. 95, 295 [1962].

Zur Herstellung von Hostaflonöl- und Nujolpasten für die IR-Aufnahmen wurde die zuvor beschriebene Umsetzung in einem Gefäß ausgeführt, das mit Vorrichtungen zur Zuleitung von trockenem Stickstoff, Zugabe von getrocknetem Hostaflonöl bzw. Nujol und zur magnetischen Rührung ausgestattet war. Nach Abdampfen des HBr wurde bei -18° kurz mit Stickstoff gespült, anschließend bei 0° die zur Herstellung der Pasten benötigten Öle aufgetropft, die bei dieser Temperatur noch nicht zu viskos sind, um schließlich mit dem Reaktionsprodukt durch magnetische Rührung verrieben zu werden. IR-Spektren mit Hostaflonöl- (3800—1325/cm) und Nujolpasten (1325—632/cm): 3383 m-st, 3135 sst, 3030 st-sst, 2880 s, 2700 m, 2380 ss-s, 1698 m-st, 1664 sst, 1594 st, 1528 m, 1366 m-st, 1278 m, 1096 m-st, 934 s-m, 865 s, 720 s, 675/cm s-m.

2. [*N.N.N'.N'-d₄*]β-Brom-β-amino-acrylsäure-imidiumbromid-bromid (entspr. III): Die Darstellung des Tris-deuteriumbromid-Addukts des Malodinitrils und die Bereitung der Pasten für die IR-Aufnahmen erfolgte wie vorstehend.

$C_3HD_4Br_2N_2]Br$ (312.9) Ber. Br 76.63 Gef. Br 76.82

IR-Spektrum: 2858 m-st, 2650 st, 2249 s?, 2183 s?, 2035 sst, 1930 s, 1665 m-st, 1623 st-sst, 1279 s-m, 910 sb, 818 ssb, 783 ss, 717/cm st.

3. Malondiimidium-diäthylester-dibromid (VII): Nach Umsetzung von 802 mg Malodinitril (12.1 mMol) mit HBr wurde auf das auf -78° gekühlte Reaktionsprodukt eine ebenfalls auf -78° gekühlte Lösung von 1.42 ccm absol. Äthanol (1.12 g \sim 24.3 mMol) in 30 ccm absol. Äther gegeben. Beim langsamen Anwärmen auf Raumtemperatur und unter ständigem Rühren löste sich die Tris-bromwasserstoff-Verbindung allmählich auf. Gleichzeitig fiel ein in feuchtem Zustande blaßgelber Niederschlag aus, der beim Trocknen farblos wurde. 2.9 g dieser Substanz wurden in 10 ccm trockenem Dimethylformamid gelöst und durch Zusatz von 60 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung auf -18° wieder gefällt. Die Abscheidung des kristallinen Produkts erfolgte langsam.

$C_7H_{16}N_2O_2]2Br$ (320.1) Ber. C 26.27 H 5.04 Br 49.94 Gef. C 25.88 H 5.06 Br 49.67

IR-Spektrum in Hostaflonöl (3800—1325/cm) und Nujol (1325—632/cm): 3369 ss, 3104 Sch, 2960 st, 2890 Sch, 2819 sst, 1658 st-sst, 1563 st, 1462 m, 1441 m, 1388 st-sst, 1361 st, 1206 ss-s, 1133 m-st, 1091 m-st, 1002 m, 951 s-m, 944 Sch, 865 m-st, 822 s-m, 796 s-m, 718 s, 624/cm s.

4. β-Jod-β-amino-acrylsäure-imidiumjodid-jodid: Bei Umsetzung von Malodinitril mit flüssigem, über P_4O_{10} getrocknetem Jodwasserstoff bei ca. -35° bildete sich ein gelbliches Pulver, das noch temperaturempfindlicher als das Tris-bromwasserstoff-Addukt war. Es zersetzte sich bereits bei 0° spontan unter Ausstoßen gelber Nebel und unter Bildung einer gelben, honigartigen Masse. Die potentiometrisch-argentometrische Titration wäßr. Hydrolysate ergab folgende Werte:

$C_3H_5J_2N_2]J$ (449.8) Ber. J 84.64 Gef. J 83.61