

Darstellung und Eigenschaften von Tetracyanmethan

Von

Erwin Mayer

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 14. Dezember 1968)

Tricyanmethylsilber reagiert mit Chloryan unter Bildung von Tetracyanmethan und AgCl. Das erstmals beschriebene Tetracyanmethan ist kristallin, sublimiert bei 60° im Vak., zersetzt sich ab 160° und ist in polaren Lösungsmitteln löslich. Das IR-Spektrum wird diskutiert und eine Zuordnung der Normalschwingungen für T_d -Symmetrie getroffen. Die Hydrolyse in saurem und alkalischem Medium und die Reaktion mit LiCl werden beschrieben.

Preparation and Properties of Tetracyanomethane

The reaction of silver tricyanomethanide with cyanogen chloride yields the hitherto unreported tetracyanomethane and AgCl. Tetracyanomethane is a crystalline solid, sublimes at 60° in vacuo, decomposes above 160° and is soluble in polar solvents. The IR spectrum is discussed and an assignment of the fundamental frequencies based on T_d symmetry is made. Hydrolysis with acid or alkali and the reaction with LiCl are described.

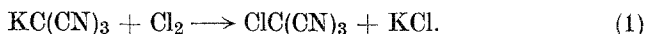
Betrachtet man Dicyan als Pseudohalogen, so ist zu erwarten, daß es wie die Halogene kovalente Verbindungen mit den Nichtmetallen bildet. Nur wenige Verbindungen dieses Typs sind jedoch bekannt. Von den Cyaniden der Elemente der zweiten Periode sind nur Lithiumcyanid, Cyanfluorid und Berylliumcyanid als Ätheranlagerungsprodukt bekannt. Versuche zur Synthese von Tetracyanmethan¹ und von Tricyanoboran² wurden veröffentlicht. Eine gasförmige Verbindung mit der Formel

¹ E. Gryszkiewicz-Trochimowski, O. Gryszkiewicz-Trochimowski und R. S. Levy, Mem. poudres **40**, 109 (1958).

² E. Bessler und J. Goubeau, Z. anorg. allgem. Chem. **352**, 67 (1967).

C_2N_2O (Dicyanoxid?) wurde als Zwischenprodukt bei der Stahlhärtung in Gegenwart von Cyaniden postuliert³. Die Nichtexistenz dieser Cyanide war schon mehrmals Gegenstand der Diskussion^{2, 4} und wurde unter anderem dadurch erklärt, daß zwischen Zentralatom und Cyangruppe keine Möglichkeit zur Bindungsverstärkung über partielle Doppelbindungen bestehe. Um die Situation zu klären, wurden die Möglichkeiten zur Synthese dieser Verbindungen untersucht.

Versuche von *Trofimenko* u. a.⁵ über die Reaktionen von Tricyanmethan und seiner Derivate zeigten einen Weg zur Synthese von Tetracyanmethan. Tricyanmethylkalium reagiert mit Chlor nach Gl. (1):



Läßt man Tricyanmethylalkali- oder -silbersalze mit Chlorcyan an Stelle von Chlor reagieren, so war zu erwarten, daß auf Grund des elektropositiven Charakters der Cyangruppe⁶ Cyan gegen das Kation ausgetauscht und damit Tetracyanmethan und Chlorid gebildet wird.

Ergebnisse und Diskussion

Tricyanmethylsilber reagiert mit Chlore cyan im Überschuß bei 100° im Bombenrohr nach Gl. (2):



Tetracyanmethan kann nach Abpumpen von nicht umgesetztem Chlore cyan aus dem Rückstand durch Sublimation isoliert werden. Die Verbindung bildet bei langsamer Sublimation klare, farblose Kristalle, die unter dem Mikroskop hexagonal zu sein scheinen. Sie ist stabil an der Luft, löst sich gut in polaren, aprotischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, Aceton und Äther, ist schwerlöslich in Benzol und Tetrachlormethan, und reagiert mit Äthanol unter Bildung einer orangen, polymerartigen Substanz. Lösungen von Tetracyanmethan sind stabil, falls für Ausschluß von Feuchtigkeit gesorgt wird. Läßt man jedoch eine Lösung offen an der Luft stehen, so färbt sie sich im Laufe von Tagen intensiv gelb. Nach Absaugen des Lösungsmittels bleibt, wie bei der Reaktion mit Äthanol, ein orangefarbiges Polymeres zurück, das nicht weiter untersucht wurde.

³ *Masazo Okamoto* und *Naoto Shirai*, *Tetsu-to-Hagane* **39**, 1336 (1953). *Chem. Abstr.* **49**, 8064e (1955).

⁴ *F. A. Cotton* und *G. Wilkinson*, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie (1967), S. 291.

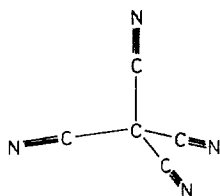
⁵ *S. Trofimenko*, *E. L. Little, Jr.*, und *H. F. Mower*, *J. Org. Chem.* **27**, 433 (1962).

⁶ *A. A. Woolf*, *J. Chem. Soc.* **1954**, 252.

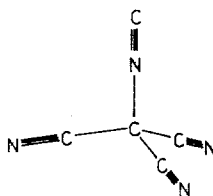
In Reaktion (2) wird Tricyanmethylsilber quantitativ umgesetzt, falls ein großer Überschuß an Chlorcyan verwendet wird. Die Ausbeute an Tetracyanmethan betrug jedoch maximal 63%, bez. auf das eingesetzte Silbersalz. Ein IR-Spektrum des nach Absublimieren von Tetracyanmethan zurückgebliebenen, in Acetonitril unlöslichen Rückstandes zeigt eine starke, sehr breite Bande mit einem Intensitätsmaximum zwischen 1600 und 1400 cm^{-1} und eine schwache Bande bei 2220 cm^{-1} . Die starke Bande wird auf $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungen in Polymeren zurückgeführt, die schwache Bande auf $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungen. Diese Banden lassen darauf schließen, daß Tetracyanmethan unter den Reaktionsbedingungen teilweise in ein höheres Polymeres umgewandelt wird. Reines Tetracyanmethan dagegen ist stabil bei 100°.

Durch chemische Reaktionen läßt sich nur schwer entscheiden, ob in der bisher vereinfachend Tetracyanmethan genannten Verbindung die vierte, neu eingeführte Cyangruppe über den Kohlenstoff oder den Stickstoff an das Kohlenstoffzentralatom gebunden ist, das heißt, ob Tetracyanmethan oder Tricyan-isocyanmethan oder ein Gemisch beider gebildet wird. Gegen Tricyan-isocyanmethan spricht, daß die Verbindung geruchlos ist. Isocyanide zeichnen sich bekanntlich durch unangenehmen Geruch aus. Eine Entscheidung kann durch Interpretation des IR-Spektrums getroffen werden.

Falls man, wie üblich⁷, annimmt, daß die Atome $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ bzw.



Struktur I (T_d)



Struktur II (C_{3v})

$\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$ linear angeordnet sind, so gehört Tetracyanmethan als tetraedrisches $X(YZ)_4$ -System zur Punktgruppe T_d (Struktur I), Tricyan-isocyanmethan dagegen zur Punktgruppe C_{3v} (Struktur II).

Für Struktur I sind vier IR-aktive Normalschwingungen der Symmetrieklasse F_2 zu erwarten⁸; eine davon ist eine $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung. Für Struktur II dagegen sind dreizehn IR-aktive Normalschwingungen

⁷ H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag 1966, S. 151.

⁸ L. H. Jones, J. Chem. Physics 28, 1215 (1958).

zu erwarten⁹, von denen sechs zu Symmetrieklasse A_1 und sieben zu E gehören. Die drei Cyangruppen geben Anlaß zu zwei $C\equiv N$ -Valenzschwingungen der Symmetrie A_1 und E , die Isocyangruppe zu einer $C\equiv N$ -Valenzschwingung der Symmetrie A_1 .

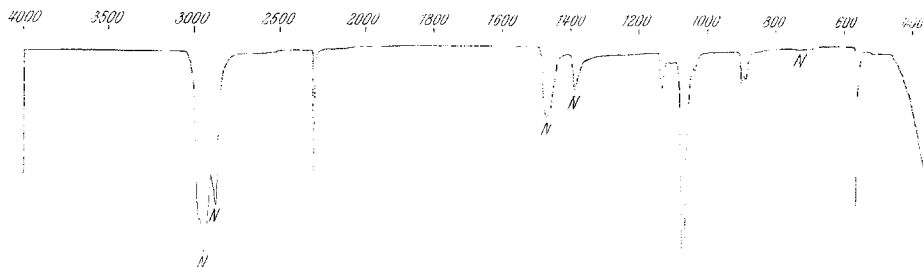


Abb. 1.

Das IR-Spektrum (Abb. 1) zeigt fünf stärkere Banden, von denen die Bande bei 1123 cm^{-1} als Oberton zugeordnet werden kann. Die beiden Banden bei 877 und 890 cm^{-1} werden als Dublett aufgefaßt, das durch *Fermiresonanz* entstanden sein könnte. Im Bereich der $C\equiv N$ -Valenzschwingung scheint nur eine einzige, sehr scharfe Bande auf. Alle anderen Schwingungen sind wesentlich schwächer und sind vermutlich interpretierbar als Obertöne oder Kombinationsschwingungen von im IR inaktiven Normalschwingungen. Eine Zuordnung dieser Banden ist erst nach Kenntnis des Ramanspektrums möglich.

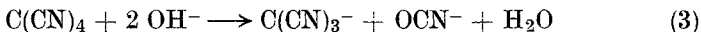
Das Spektrum stimmt daher gut überein mit dem für Struktur I — Punktgruppe T_d — zu erwartenden Spektrum und deutet darauf hin, daß in Reaktion (2) nur Tetracyanmethan und nicht Tricyan-isocyanmethan oder ein Gemisch von Cyan- und Isocyanverbindung gebildet wird. Eine vorläufige Zuordnung der Normalschwingungen für T_d -Symmetrie wird in Tab. 1 gegeben.

Tabelle 1. IR-aktive Normalschwingungen von $C(CN)_4$

Frequenz (cm^{-1})	Intensität	Zuordnung	Symmetrie
554	s	$\delta C-C\equiv N$ ν_8	F_2
877 } 890 }	ms	$\delta C-C-C$ ν_7	F_2
1058	vs	$\nu C-C$ ν_6	F_2
1123	ms	Oberton von $\delta C-C\equiv N$	$A_1 + E + F_2$
2273	s	$\nu C\equiv N$ ν_5	F_2

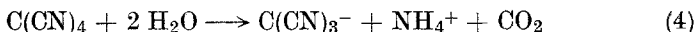
⁹ R. S. McDowell, W. D. Horrocks, Jr., und J. T. Yates, J. Chem. Physics 34, 530 (1961).

Die Diskussion des IR-Spektrums hat gezeigt, daß Tetracyanmethan vier gleichwertige Cyangruppen haben muß, um T_d -Symmetrie zu erreichen. Bei alkalischer Hydrolyse verhält sich jedoch die Verbindung wie Chlorcyan¹⁰, das eine positivierte Cyangruppe enthält. Die Reaktion verläuft nach Gl. (3) unter Bildung von Tricyanmethyl-anion und Cyanat.



Tetracyanmethan reagiert daher auf den Angriff eines OH^- -Ions formal unter Abspaltung einer positiven Cyangruppe und Bildung von Cyanat, und *nicht* unter Bildung von Cyanid. Die Bildung des sehr stabilen Tricyanmethyl-anions dürfte einen wesentlichen Einfluß auf die Reaktionsrichtung haben.

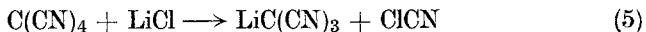
Die saure Hydrolyse von Tetracyanmethan kann annähernd durch Gl. (4) beschrieben werden:



Es wird wiederum Tricyanmethyl-anion als Hauptprodukt gebildet.

Die Reaktion von Tetracyanmethan mit Äthanol und die Empfindlichkeit von Lösungen der Substanz gegenüber Luftfeuchtigkeit finden damit eine Erklärung. Tetracyanmethan reagiert vermutlich mit Äthanol unter Bildung von Tricyanmethan und Äthylisocyanat, mit Feuchtigkeit unter Bildung von Tricyanmethan und Isoeyansäure. Tricyanmethan kann entweder mit Äthanol weiterreagieren oder, wie bereits von *Trofimenko*⁵ erwähnt wurde, zu einer unlöslichen, orangefarbigem Festsubstanz polymerisieren.

Um die Analogie im Reaktionsverhalten mit Chlorcyan weiter zu untersuchen, wurde Tetracyanmethan mit LiCl in Acetonitril zur Reaktion gebracht (Gl. 5). Es bildet sich in quantitativer Ausbeute das Tricyanmethylsalz und Chlorcyan.



Auch bei der Präparierung eines KBr-Preßlings für eine IR-Aufnahme bildet sich teilweise Tricyanmethylkalium. Tetracyanmethan dürfte sich daher wie Chlorcyan dazu eignen, in ionogenen Verbindungen eine Cyangruppe gegen die positive Komponente auszutauschen und daher als Cyanierungsmittel zu wirken.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Analysen und Molgewichtsbestimmung wurden von Dr. J. Zak am Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Wien durchgeführt.

¹⁰ W. C. Fernelius, Inorg. Syntheses, Vol. II, McGraw-Hill 1946, S. 90.

Tricyanmethylsilber wurde aus Tricyanmethylkalium durch Fällung mit AgNO_3 in wäßriger Lösung dargestellt. Tricyanmethylkalium wurde aus dem Dibrommalonitril—Kaliumbromidkomplex und KCN synthetisiert⁵. Das Kalium- und Silbersalz wurden bei $60^\circ/10^{-3}$ Torr getrocknet. Das IR-Spektrum des Kaliumsalzes war identisch mit dem in der Literatur berichteten Spektrum⁷. Chloreyan wurde durch Reaktion von NaCN mit Chlor dargestellt¹⁰ und durch fraktionierte Kondensation gereinigt. LiCl wurde bei $150^\circ/10^{-3}$ Torr dehydratisiert und unter Ausschluß von Feuchtigkeit gehandhabt.

Acetonitril wurde über Phosphorpentoxid getrocknet und destilliert.

Darstellung von Tetracyanmethan. Tricyanmethylsilber (0,878 g, 4,43 mMol) wurde in eine dickwandige Glasampulle gefüllt, ein Überschuß an Chloreyan (ungefähr 5 ml) aufkondensiert, die Ampulle im Vak. abgeschmolzen und 40 Stdn. auf 100° erhitzt. Da Chloreyan bei dieser Temp. annähernd 15 Atm. Druck hat, wurde die Ampulle mit größter Vorsicht abgeschmolzen und während des Erhitzens in einem Eisenmantel aufbewahrt. Das Reaktionsgemisch war nach der Umsetzung tiefbraun gefärbt. Chloreyan wurde bei Raumtemp. im Vak. abgetrennt. Der Rückstand wurde gewogen und entsprach einem quantitativen Umsatz von Tricyanmethylsilber in Tetracyanmethan und AgCl (gef. 1,148 g, ber. 1,149 g). Tetracyanmethan wurde aus dem Rückstand bei 60° im Vak. heraussublimiert. Ausb. 0,318 g = 63%, bez. auf das Tricyanmethylsilbersalz.

C_5N_4 (MG 116). Ber. C 51,74, N 48,26.
Gef. C 51,85, N 48,37.
MG (osmometrisch in Acetonitril) 121 ± 5 .

Die Substanz färbte sich beim Erhitzen in einem abgeschmolzenen Kapillarröhrchen über 180° braun und sinterte, ohne zu schmelzen.

In einigen weiteren Umsätzen wurde der Überschuß an Chloreyan verringert. Tricyanmethylsilber wurde dann nicht quantitativ umgesetzt und die Ausb. an Tetracyanmethan betrug nur zwischen 40 und 50%.

Alkalische Hydrolyse. Tetracyanmethan (0,0535 g, 0,461 mMol) wurde mit Überschuß an $n/10$ - NaOH versetzt, in der Wärme hydrolysiert und die überschüss. Lauge mit $n/10$ - H_2SO_4 gegen Phenolphthalein rücktitriert. Verbrauch Mol OH^- /Mol $\text{C}(\text{CN})_4$: 1,92 = 96,0%, bez. auf Gl. (3). Anschließend wurde versucht, Cyanat wie bei der Analyse von Chloreyan¹⁰ durch Hydrolyse in H_2SO_4 und das Tricyanmethyl-ion durch Fällung als Silbersalz zu bestimmen. Die Werte waren jedoch um 10—15% zu niedrig, was durch Reaktion von Isoocyanensäure mit Tricyanmethan erklärt werden kann⁵.

Um diese Reaktion zu verhindern, wurden Cyanat und Tricyanmethylion nach alkal. Hydrolyse von Tetracyanmethan (0,0512 g, 0,441 mMol) bereits im Neutralen als Silbersalz gefällt, Silbercyanat durch Digerieren mit n - HNO_3 gelöst und Tricyanmethylsilber ausgewogen. Ausb. 0,0867 g = 99%, bez. auf Gl. (3).

Saure Hydrolyse. Tetracyanmethan (0,0633 g, 0,546 mMol) wurde mit Überschuß $n/10$ - H_2SO_4 in der Wärme hydrolysiert. Die Hydrolyse lief ohne Verbrauch an H^+ -Ionen ab. Es wurde sogar bei der Rücktitration mit $n/10$ - NaOH eine etwas größere Menge an H^+ -Ionen erhalten als eingesetzt wurde. Dies kann durch Hydrolyse des nach Gl. (4) gebildeten Tricyanmethylammoniums erklärt werden. Das Tricyanmethyl-ion wurde als Silbersalz gefällt; Ausb. 0,102 g = 94,5%, bez. auf Gl. (4).

Reaktion mit LiCl. Eine Lösung von Tetracyanmethan (0,125 g, 1,08 mMol) in 10 ml Acetonitril wurde bei -96° mit der äquimol. Menge LiCl (0,0457 g) versetzt. Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Vakuumapparatur verbunden, evakuiert und langsam auf Raumtemp. erwärmt. Die Reaktion setzte bereits bei 0° ein und es bildete sich ein weißer Niederschlag. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde Chlorcyan durch fraktionierte Kondensation von Acetonitril getrennt und in einer Töplerpumpe bestimmt. Ausb. an Chlorcyan: 0,85 mMol = 79%.

Das Gewicht des nicht flüchtigen weißen Rückstands entsprach einem Tricyanmethyllithium—Acetonitril-Anlagerungsprodukt (gef. 0,144 g, ber. 0,149 g). Acetonitril wurde durch Erwärmen auf 60° im Vak. entfernt. Ausb. an Tricyanmethyllithium: 0,100 g = 1,03 mMol = 95%. Das Salz wurde durch das IR-Spektrum identifiziert.

IR-Spektrum. Das IR-Spektrum des Tetracyanmethans wurde an einem Perkin-Elmer 457 Instrument in einer Nujol- und Hostafionölsuspension von 4000 bis 400 cm^{-1} und als KBr-Preßling von 4000 bis 250 cm^{-1} aufgenommen. Tetracyanmethan reagierte beim Pressen mit KBr teilweise zu Tricyanmethylkalium, wie aus dem Spektrum zu sehen war. Das Spektrum von Tetracyanmethan in Suspension war identisch mit dem des Preßlings.

Spektrum (cm^{-1}): 503 (vw), 546 (w, Sch), 554 (s), 561 (vw), 877 (ms), 890 (ms), 1027 (w), 1058 (vs), 1095 (vw), 1123 (ms), 2273 (s). (vs = sehr stark, s = stark, ms = mäßig stark, w = schwach, vw = sehr schwach, Sch = Schulter.)