

Rudolf Gompper, Hans-Ulrich Wagner¹⁾ und Eberhard Kutter

Ketenderivate, XIV²⁾

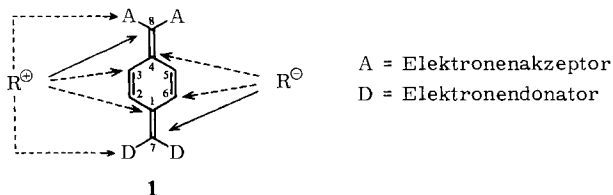
Stabile *p*-Chinodimethane, II: Reaktionen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 11. Juni 1968)

Aus ω,ω -Bis-alkylmercapto- ω',ω' -dicyan(und verwandten)-*p*-chinodimethanen entstehen in starken Säuren Dicyanmethylaryl-Carboniumionen, die sich durch ihre NMR-Spektren nachweisen lassen. — Mit primären und sekundären Aminen reagiert das Äthylendimercaptochinodimethan **2** unter Abspaltung von Dithioglykol zu Bis-alkylamino-chinodimethanen. Mit Perhydrol in Eisessig lassen sich Bis-alkylmercapto-chinodimethane zu Bis-alkansulfonchinodimethanen oxydieren.

Von den in der vorangegangenen Mitteilung beschriebenen unsymmetrisch „push-pull“-substituierten und damit stark polaren *p*-Chinodimethanen **1** kann man ähnliche Reaktionen erwarten, wie sie die früher von uns untersuchten Chinonmethide³⁾ zeigen. Für den Angriff von Elektrophilen R^{\oplus} und Nucleophilen R^{\ominus} bestehen gemäß folgendem Schema eine ganze Reihe von Möglichkeiten.



Zieht man die bei den Chinonmethiden gemachten Erfahrungen zum Vergleich heran, dann sollte der Angriff von R^{\oplus} am C-8 und der von R^{\ominus} am C-7 bevorzugt sein.

Aus einer einfachen HMO-Rechnung (Parameter s. vorangegangene Mitteilung) ergeben sich nachfolgende Moleküldiagramme.

Nach der „frontier-electron-Methode“ von Fukui et al.⁴⁾ greift ein Elektrophil bevorzugt an dem Atom an, das im obersten besetzten MO die größte Elektronendichte aufweist. Dies ist hier Position 8. Andererseits sollte ein Nucleophil bevorzugt dort angreifen, wo im untersten unbesetzten MO die größte Elektronendichte zu erwarten ist. Dies ist Position 7. Berücksichtigt man noch zusätzlich die sich aus der HMO-Rechnung ergebende Ladungsverteilung,

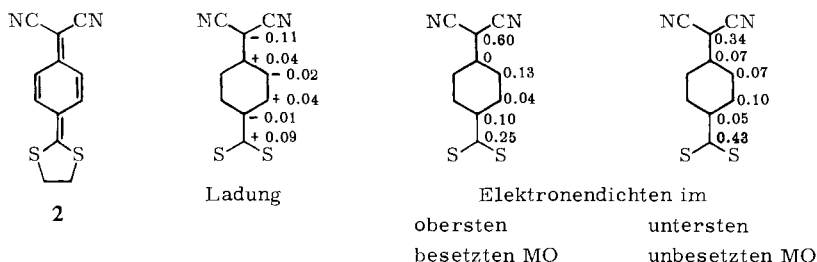
¹⁾ Teil der Dissertation H.-U. Wagner, Techn. Hochschule Stuttgart 1967.

²⁾ XIII. Mitteil.: R. Gompper, H.-U. Wagner und E. Kutter, Chem. Ber. 101, 4123 (1968), vorstehend.

³⁾ R. Gompper, E. Kutter und R. R. Schmidt, Chem. Ber. 98, 1374 (1965).

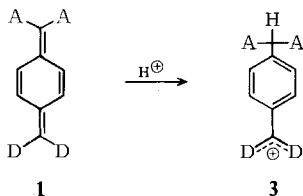
⁴⁾ K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata und H. Shingu, J. chem. Physics 22, 1433 (1954).

so erhält man ein Schema für die Reaktivität der Chinodimethane, das dem eingangs angegebenen entspricht. Die experimentellen Ergebnisse stehen, wie im folgenden gezeigt wird, in Einklang mit diesen Aussagen.

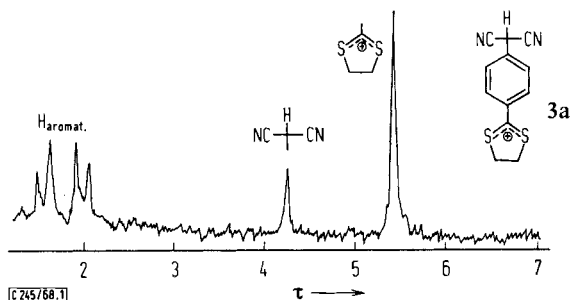


Reaktionen mit Elektrophilen: Protonierung

Die tiefarbigten Chinodimethane **1** zeigen auffallende Halochromie⁵⁾ beim Lösen in starken Säuren. Anhand der NMR-Spektren läßt sich nachweisen, daß dabei Protonierung am C-8 unter Bildung der Carbonium-Ionen **3** erfolgt.



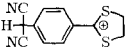


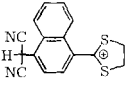
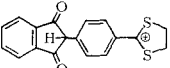
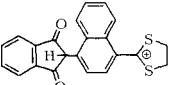
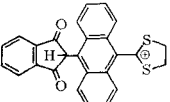
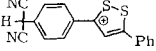
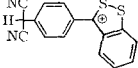
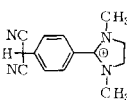
Die Aufnahme der NMR-Spektren (s. Tab. 1) diente auch der Strukturaufklärung der Chinodimethane, da diese nur in starken Säuren genügend löslich sind. Das AB-System (vgl. Abbild. 1) der aromatischen Protonen steht in Einklang mit der *p*-Stellung der Substituenten.



Abbild. 1. NMR-Spektrum von protoniertem 7,7-Äthylendimercapto-8,8-dicyan-*p*-benzochinodimethan (**3a**). Chemische Verschiebung in τ (in H_2SO_4 , externes TMS = 10)

⁵⁾ R. Gompper und H.-U. Wagner, Tetrahedron Letters [London] 1968, 165.

Tab. 1. NMR-Spektren von protonierten Chinodimethanen (**3a** – **h**).
Chemische Verschiebung in τ (TMS = 10, bei H₂SO₄ extern, sonst intern)^{a)}

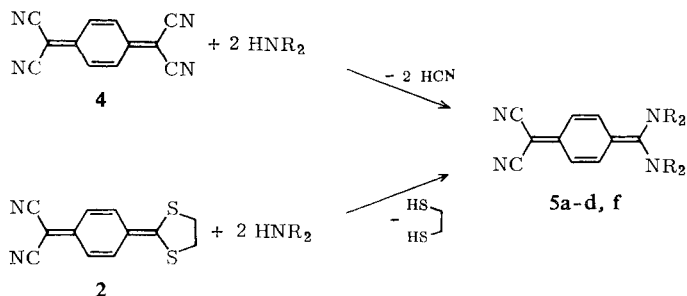
Verb.	Formel	Lösungs- mittel	H _{aliphat}	H _{tert}	H _{aromat}
3a		H ₂ SO ₄	5.4 s (4)	4.2 s (1)	1.8 m (4)
		CH ₃ OH	—	4.1 s (1)	2.4 s (5)
		H ₂ SO ₄	5.8 s (4)	—	2.3 m (5)
3b		H ₂ SO ₄	5.5 s (4)	3.8 m (1)	2.1 m (6)
3c		CF ₃ CO ₂ H	5.5 s (4)	5.1 s (1)	2.2 b (8)
3d		CF ₃ CO ₂ H	5.3 s (4)	4.3 s (1)	2.0 b (10)
3e		CF ₃ CO ₂ H	5.0 b (4)	3.5 s (1)	2.0 b (12)
3f		H ₂ SO ₄	—	4.2 s (1)	2.0 b (9) 1.0 s (1)
3g		H ₂ SO ₄	—	4.2 s (1)	1.8 b (8)
3h		H ₂ SO ₄	6.9 s (4) 5.9 s (6)	4.4 s (1)	2.3 s (4)

^{a)} s = Singulett, m = Multipllett, b = breites Signal. In Klammern: relative Intensität.

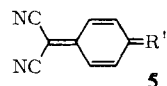
Reaktionen mit Nucleophilen

Aus Tetracyanochinodimethan **4** und Aminen lassen sich unsymmetrisch substituierte Chinodimethane herstellen⁶⁾.

⁶⁾ W. R. Hertler und R. E. Benson, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3474 (1962), und frühere Mitteilungen.



Zu den gleichen Chinodimethanen (s. Tab. 2) gelangt man durch Umsetzung des Chinodimethans **2** mit Aminen. Während die Reaktion mit aromatischen Diaminen wie *o*-Phenylendiamin oder 1.8-Naphthylendiamin eine Temperatur von 200° erfordert, reagieren Äthylendiamine schon bei Raumtemperatur unter Selbsterwärmung. Die Reaktion mit β -Amino-äthanol gelingt bei 80°.

Tab. 2. Aminochinodimethane **5** aus **2**

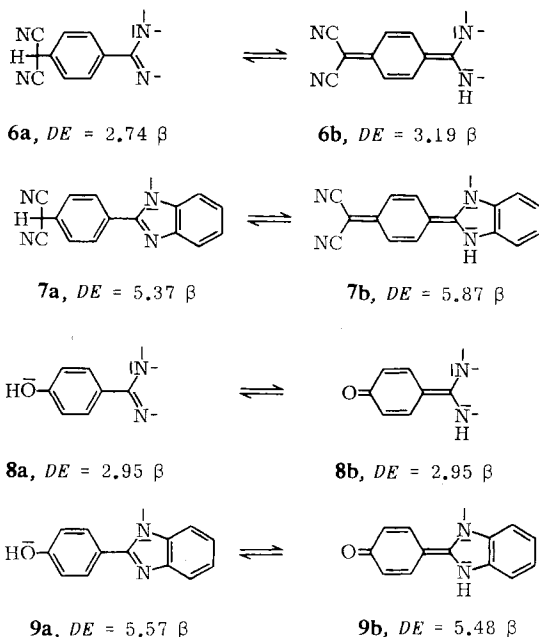
Verb.	R'	Charakteristische IR-Banden ^{a)}		
		$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	<i>p</i> -subst. Benzol
5a		2900 b	2190 s 2140 s	818 s
5b		3000 b	2190 s 2140 s	818 s
5c ^{b)}		3200 s	2190 s 2140 s	830 s
5d		—	2180 s 2140 s	835 s
5e ^{b)}		3050 b	2180 s 2130 s	833 s
5f ^{b)}		—	2175 s 2130 s	833 s

^{a)} In cm^{-1} , fest in KBr; Intensitätsangaben: s = starke, b = breite Bande.

^{b)} vgl. I. c.⁶⁾

Bei Aminochinodimethanen muß, ebenso wie bei Aminochinonmethiden, die in Schema I formulierte Tautomeriemöglichkeit diskutiert werden.

Schema I



DE = HMO-Delokalisierungsenergie, die berücksichtigten freien Elektronenpaare sind eingezeichnet.

Hertler et al.⁶⁾ geben für die Chinodimethane **5c** und **5e** die chinoide Form (entsprechend **6b**) an. Die sehr intensive, aufgesplante Cyanbande in den IR-Spektren der Chinodimethane der Tab. 2 spricht für die chinoide Form. Weiter zeigen **5c** und **5d** sehr verwandte Elektronenspektren (s. Abbild. 2).

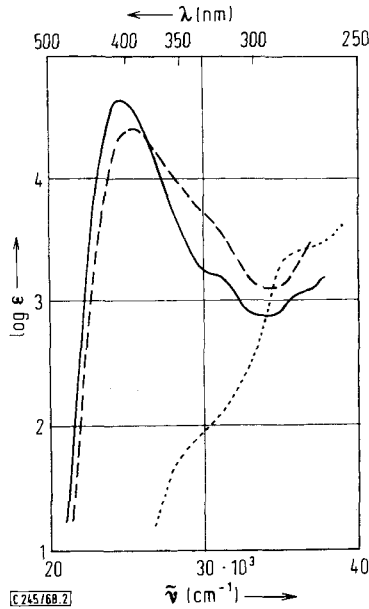
Nach den experimentellen Befunden liegen demnach die Diaminodicyanochinodimethane **5** in der chinoiden Form vor. Bei ω,ω -Diamino-chinonmethiden zeigten dagegen unsere früheren Untersuchungen³⁾, daß die benzoiden Formen **8a** und **9a** stabiler als die chinoiden Formen **b** sind.

HMO-Rechnungen lassen sich auch zur Untersuchung von Tautomeriegleichgewichten heranziehen⁷⁾. Die Delokalisierungsenergien der Chinodimethane (s. Schema I) in den chinoiden Formen **b** sind beträchtlich größer als die der benzoiden Formen **a**. Andererseits besitzen bei den Chinonmethiden die benzoiden Formen **a** gleiche bzw. ein wenig größere Delokalisierungsenergien als die chinoiden Formen **b**. Die Lage der Tautomeriegleichgewichte ist natürlich nicht nur von der HMO-Delokalisierungsenergie abhängig; vor allem der Energieinhalt der OH-, NH- und CH-Bindungen ist bei Betrachtung des Gesamtenergieinhalts zu berücksichtigen.

Leider lassen sich von den Chinodimethanen der Tab. 2 wegen ihrer extremen Schwerlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln keine NMR-Spektren auf-

⁷⁾ A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley and Sons, New York and London 1961.

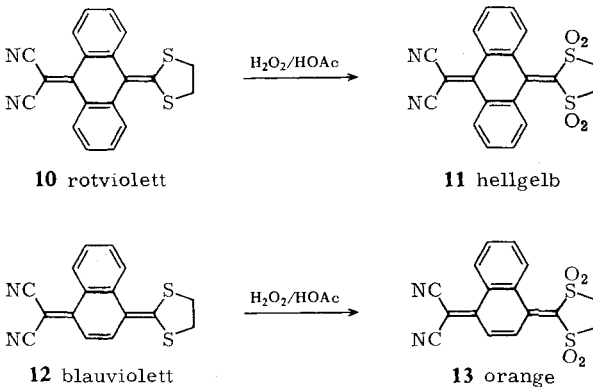
nehmen. **5d** löst sich jedoch gut in konz. Schwefelsäure. Das NMR-Spektrum (s. Tab. 1 bei **3h**) zeigt, daß auch dieses Chinodimethan wie die ω,ω -Dimercapto-chinodimethane am C-8 protoniert wird.



Abbild. 2. Elektronenspektren der Chinodimethane **5c** und **5d**. **5c** in Dimethylformamid ———; **5d** in Dimethylformamid - - - -; **5d** in konz. Schwefelsäure ······

Oxydationen

Wie wir schon früher gezeigt haben³⁾, lassen sich ω,ω -Bis-alkylmercapto-chinonmethide zu Disulfonen oxydieren. Die analoge Oxydation mit Perhydrol in Eisessig gelingt auch bei den Chinodimethanen **10** und **12**; es entstehen die Disulfondicyan-chinodimethane **11** und **13**.



Tab. 3. Aminochinodimethane aus 7.7-Äthylendimercapto-

Eingesetztes Amin	Temp.	Produkt -8.8-dicyan- <i>p</i> -benzochinodimethan
<i>o</i> -Phenylendiamin	200°	7.7- <i>o</i> -Phenylendiamino- (5a)
1.8-Naphthylendiamin	200°	7.7-[1.8-Naphthylendiamino]- (5b)
Äthylendiamin	20°	7.7-Äthylendiamino- (5c)
<i>N,N'</i> -Dimethyl- äthylendiamin	20°	7.7-[<i>N,N'</i> -Dimethyl-äthylendiamino]- (5d)
β -Amino-äthanol	80°	2-[4-Dicyanmethylen-cyclohexadien- (2.5)-yliden]-oxazolidin (5e)
Piperidin	50°	7.7-Dipiperidino- (5f)

2 läßt sich dagegen nicht mit Perhydrol/Eisessig oxydieren, sondern wird, wie schon in der vorstehenden Arbeit erwähnt²⁾, zu Terephthalsäure abgebaut.

Bemerkenswert ist die starke Farbaufhellung beim Übergang von den Dimercapto- zu den Disulfonylchinodimethanen; die hypsochrome Verschiebung mit zunehmender Anellierung (vgl. l. c.⁵⁾) ist jedoch auch hier zu beobachten.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für die Förderung dieser Untersuchung zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Professor Dr. H. Zimmermann, Herrn Dr. H. Baumgärtel, Herrn Dipl.-Phys. J. Brickmann und Herrn Dipl.-Phys. E. Schulte-Steinberg danken wir sehr für die Überlassung eines HMO-Rechenprogramms und ihre freundliche Hilfe. Unser Dank gilt auch der *Bayerischen Akademie der Wissenschaften* für die Gewährung von Rechenzeit an der elektronischen Datenverarbeitungsanlage des Leibniz-Recheninstituts.

Beschreibung der Versuche

Zu den experimentellen Angaben vergleiche vorstehende Arbeit²⁾.

Reaktionen von 7.7-Äthylendimercapto-8.8-dicyan-p-benzochinodimethan (2) mit Amin (Produkte s. Tab. 3): Molare Mengen (etwa 0.01 Mol) **2** und *Amin* wurden vermischt und zusammen auf die in Tab. 3 angegebene Temperatur erhitzt. Die blauviolette Farbe von **2** verschwand bald und das entstehende Dithioglykol machte sich durch seinen penetranten Geruch bemerkbar. Nach dem Abkühlen wurde der gelbbraune Schmelzkuchen zerrieben und gut mit heißem Äthanol und Wasser gewaschen. Die Produkte sind äußerst schwerlöslich und schmelzen nicht bis 360° (ausgenommen **5d** und **5f**).

5c, **5d** und **5f** wurden durch ihre IR-Spektren charakterisiert. Sie stimmten jeweils überein mit den nach l. c.⁶⁾ aus Tetracyanochinodimethan hergestellten Produkten.

-8.8-dicyan-*p*-benzochinodimethan (**2**) und Aminen

Ausb. %	Farbe und Form	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			C	H	N
75	Gelbes Kristallpulver	C ₁₆ H ₁₀ N ₄ (258.3)	Ber. 74.40	3.91	21.70
			Gef. 74.32	4.05	21.67
87	Hellbraunes Kristallpulver	C ₂₀ H ₁₂ N ₄ (308.3)	Ber. 77.91	3.93	18.18
			Gef. 77.20	4.02	17.98
72	Gelbgrünes Kristallpulver				
91	Grünlichgelbes ^{a)} Kristallpulver	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ (232.2)	Ber. 70.50	5.88	23.52
			Gef. 70.99	5.68	23.24
48	Gelbgrünes Pulver				
4	Gelbe Kristalle ^{b)}				

^{a)} Zersetzung ab 200°.

^{b)} Schmp. 295–300° (Lit.⁶⁾: 292–300°).

9.9-Äthylendisulfon-10.10-dicyan-1.4-naphthochinodimethan (**13**): 0.5 g 9.9-Äthylendimercapto-10.10-dicyan-1.4-naphthochinodimethan (**12**)²⁾ wurden 2 Tage in 10 ccm Eisessig bei 80° gerührt und alle 2–3 Stdn. 1 ccm *Perhydrol* zugegeben. Nach und nach fielen 0.15 g (25%) orangefarbene, feine Kriställchen aus, die abgesaugt und gründlich mit Eisessig und dann mit Äther gewaschen wurden. Kein Schmp., Zers. ab 230°.

C₁₆H₁₀N₂O₄S₂ (358.4) Ber. C 53.60 H 2.81 N 7.82 Gef. C 54.07 H 2.92 N 7.72

IR (KBr): $\nu_{C\equiv N}$ 2250, ν_{SO_2} 1140, 1330/cm.

11.11-Äthylendisulfon-12.12-dicyan-9.10-anthrachinodimethan (**11**): Analog **13** aus 0.5 g 11.11-Äthylendimercapto-12.12-dicyan-9.10-anthrachinodimethan (**10**)²⁾. 0.4 g hellgelbes Pulver (65%), kein Schmp., Zers. ab 300°.

C₂₀H₁₂N₂O₄S₂ (408.4) Ber. N 6.86 Gef. N 6.83

IR (KBr): $\nu_{C\equiv N}$ 2240, ν_{SO_2} 1140, 1320/cm.

Oxydativer Abbau des 7.7-Äthylendimercapto-8.8-dicyan-*p*-benzochinodimethans (**2**): 1.0 g **2** wurde in 10 ccm Eisessig bei 70° suspendiert und alle 2–3 Stdn. 1 ccm *Perhydrol* zugegeben. Nach etwa 8 Stdn. schieden sich fast farblose Kriställchen ab, die abgesaugt und wiederholt mit Wasser gewaschen wurden. Das Produkt wurde als *Terephthalsäure* identifiziert. Kein Schmp. bis 360°, aber Sublimation ab 300°. Die IR-Spektren des Produkts und einer Probe *Terephthalsäure* stimmten überein.

[245/68]