

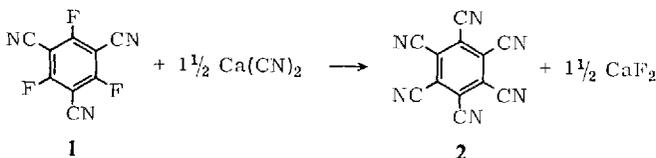
Klaus Friedrich und Siegfried Oeckl

Notiz zur Darstellung von Hexacyanbenzol

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 6. August 1970)

Hexacyanbenzol (**2**)¹⁾, das wegen seiner Reaktionen mit nucleophilen Reagenzien von Interesse ist, kann auf einfache Weise aus 2.4.6-Trifluor-1.3.5-tricyanbenzol (**1**)²⁾ erhalten werden. Während sowohl **1** als auch die entsprechende Trichlorverbindung mit Alkali- oder Kupfer(I)-cyanid in unübersichtlicher Weise reagieren, lassen sich mit Calciumcyanid die Fluoratome in **1** gegen Nitrilgruppen austauschen:



Als Lösungsmittel dienen Dimethylformamid oder Diäthylenglykoldimethyläther. Da in diesen Medien das Calciumcyanid nur sehr wenig löslich ist, hängt die Ausbeute stark von seiner Herkunft und damit Oberflächenbeschaffenheit ab. **1** ist aus der Trichlorverbindung durch Umsetzung mit Kaliumfluorid in der Dampfphase²⁾ oder in Dimethylformamid als Lösungsmittel³⁾ zugänglich.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von 10 g (48 mMol) 2.4.6-Trifluor-1.3.5-tricyanbenzol (**1**) in 100 ccm wasserfreiem DMF gibt man 10 g (140 mMol) Calciumcyanid (Fluka, 90proz.) und rührt 1 Stde. bei 0°. Anschließend wird noch 33 Stdn. bei 25° (oder 48 Stdn. bei 20°) gerührt. Nach Abfiltrieren und Auskochen des festen Rückstandes mit 200 ccm wasserfreiem Acetonitril werden die vereinigten Lösungen in dünnem Strahl in eine kräftig gerührte Mischung von 2 kg Eis und 100 ccm konz. Salzsäure gegossen. Der bräunliche Niederschlag wird abfiltriert, mit 100 ccm 0.1*n* HCl gewaschen, auf einer Tonplatte abgepreßt und i. Vak. über KOH getrocknet. Man erhält so 7.2 g eines lockeren Pulvers, das aus wasserfreiem Acetonitril unkristallisiert wird. Ausb. 5.5 g (50%) Hexacyanbenzol (**2**), das nach IR-Vergleich rein ist, jedoch noch eine hellgraue Farbe besitzt. Ein farbloses Produkt erhält man durch Sublimation in einem waagrechten Quarzrohr bei Normaldruck und ca. 500–600° mit Stickstoff als Trägergas (etwa 30% Verlust).

Wird statt DMF wasserfreies Diglyme (über Calciumhydrid destilliert) verwendet, so führt man die Reaktion bei 135–140° durch. Bei einem Ansatz von 8 g **1** und 12 g Calciumcyanid in 150 ccm Lösungsmittel war die Reaktion nach 6½ Stdn. beendet. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben. Ausb. 4.3 g (49%).

¹⁾ K. Wallenfels und K. Friedrich, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1223.

²⁾ K. Wallenfels, F. Witzler und K. Friedrich, Tetrahedron [London] 23, 1845 (1967).

³⁾ K. Friedrich und H. Straub, unveröffentlichte Versuche.