

Polycyanbenzole, III¹⁾

Reaktionen des Hexacyanbenzols mit Alkoholen. Pentacyanphenyläther und polycyansubstituierte Meisenheimer-Komplexe

Klaus Friedrich* und Siegfried Oeckl²⁾

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21

Eingegangen am 19. Juli 1973

Hexacyanbenzol (**1**) reagiert bei 20°C langsam mit Alkoholen unter Bildung der entsprechenden Pentacyanphenyläther (**2**, **3**), die sich auch bei der Einwirkung molarer Mengen Alkoholat auf **1** oder Chlorpentacyanbenzol (**4**) bilden. Die Pentacyanphenyläther übertragen bei mäßig erhöhter Temperatur ihre Alkylgruppe auf Alkohole unter Bildung von aliphatischen Äthern und Pentacyanphenol (**5**). Die Bildung von Meisenheimer-Komplexen **11** aus **1** und Natriumalkoholat oder aus Pentacyanphenyläthern und Natriumcyanid in Lösung wird nachgewiesen. Die Komplexe **11** zerfallen beim Ansäuern in Gemische aus **1** und dem entsprechenden Pentacyanphenyläther. Aufgrund dieser Beobachtungen wird eine neue Darstellung von **1** und **4** direkt aus 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol (**6**) ausgearbeitet.

Polycyanobenzene, III¹⁾

Reactions of Hexacyanobenzene with Alcohols. Pentacyanophenyl Ethers and Polycyano-substituted Meisenheimer Complexes

Hexacyanobenzene (**1**) reacts with alcohols at 20°C sluggishly to give pentacyanophenyl ethers (**2**, **3**) which are also obtained by reaction of molar amounts of alcoholates with **1** or with chloropentacyanobenzene (**4**). At moderately elevated temperatures the pentacyanophenyl ethers transfer their alkyl group to alcohols to give aliphatic ethers and pentacyanophenol (**5**). Meisenheimer complexes **11** which are stable in solution are formed either by addition of sodium alcoholates to **1** or sodium cyanide to pentacyanophenyl ethers. Upon acidification the complexes yield mixtures of **1** and the corresponding pentacyanophenyl ether. As a consequence of these observations a new synthesis of **1** and **4** is devised.

Pentacyanphenyläther

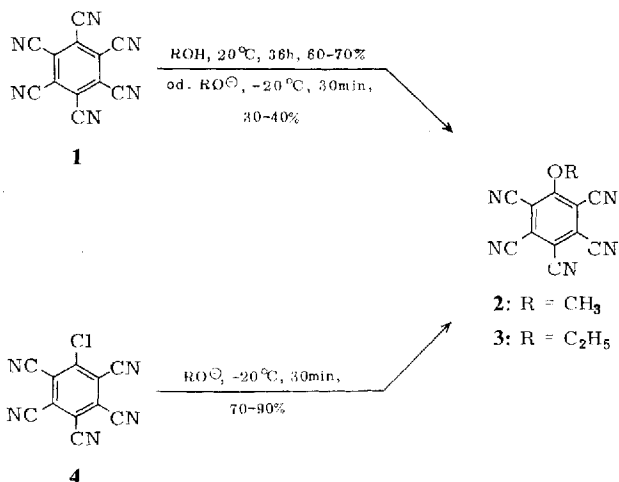
Kürzlich zeigten wir³⁾, daß sich Hexacyanbenzol (**1**) mit Wasser zum Pentacyanphenol (**5**) umsetzt. Wie wir nun fanden, reagieren auch Alkohole mit **1** unter Substitution einer Cyangruppe. Mit Methanol oder Äthanol entstehen bei 20°C in langsamer

¹⁾ II. Mitteil.: siehe I. c.³⁾

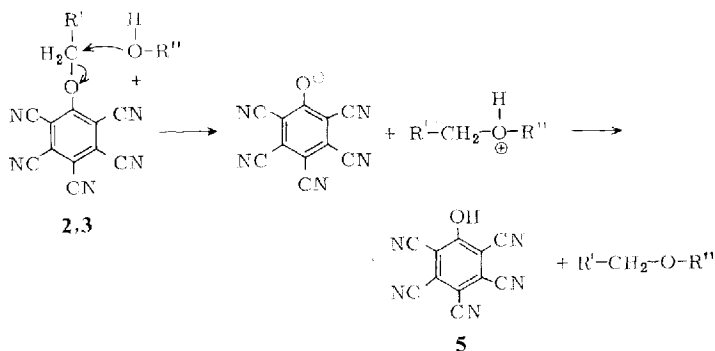
²⁾ Teil der Dissertation von S. Oeckl, Univ. Freiburg i. Br. 1972.

³⁾ K. Friedrich und S. Oeckl, Chem. Ber. 106, 2361 (1973).

Reaktion des Pentacyananisols (**2**)³⁾ bzw. des Pentacyanphenetols (**3**). Wesentlich rascher werden **2** und **3** bei der Einwirkung molarer Mengen der Natriumalkoholate auf **1** oder auf Chlorpentacyanbenzol (**4**)^{3,4)} gebildet:



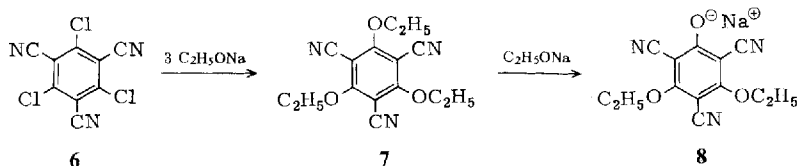
Bei dem Versuch, durch Erwärmen von **1**, **2**, **3** oder **4** mit Alkoholen auf Rückflußtemperatur eine Mehrfachsubstitution zu erreichen, erhielten wir überraschenderweise in allen Fällen Pentacyanphenol (**5**). Das gleiche Produkt entstand auch bei Verwendung frisch absolutierter Alkohole, konnte also nicht durch Hydrolyse gebildet worden sein. Wie an zwei Beispielen gezeigt werden konnte, wirken **2** und **3** bei höheren Temperaturen gegenüber Alkoholen als Alkylierungsmittel. Aus Pentacyanphenetol (**3**) entsteht mit Äthanol bei 78°C **5** und Diäthyläther, aus Pentacyananisols (**2**) und *n*-Butanol bei 90°C **5** und Butylmethyläther:



Vermutlich verläuft diese ungewöhnliche Ätherspaltung über einen nucleophilen Angriff des Alkohol-Sauerstoffs am α -C-Atom der Alkylgruppe des Pentacyanphenyläthers, da das Pentacyanphenolat-Anion eine günstige austretende Gruppe ist (pK_s von **5** = -2.93). Spaltungen von Phenoläthern durch die stärker nucleophilen

⁴⁾ K. Friedrich und H. Straub, Chem. Ber. **103**, 3363 (1970).

Alkoholat-Anionen sind bekannt⁵⁾. Sie treten umso leichter ein, je saurer die den Äthern zugrunde liegenden Phenole sind. Ein Beispiel aus der Polycyanbenzol-Reihe



ist die Bildung des 3,5-Diäthoxy-2,4,6-tricyanphenols (**8**)⁶⁾, die auch in völlig wasserfreiem Medium eintritt, wenn 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol (**6**)⁷⁾ in siedendem Äthanol mit mehr als 3 mol Natriumäthylat umgesetzt wird.

Auch bei der Umsetzung von Hexacyanbenzol (**1**) oder Chlorpentacyanbenzol (**4**) mit mehr als 1 mol Natriumäthylat bzw. -äthylat erhielten wir neben den Pentacyanphenyläthern **2** bzw. **3** als Produkt der Ätherspaltung das Pentacyanphenol (**5**). Produkte einer Mehrfachsubstitution konnten wir nicht nachweisen, dagegen entstanden vor allem in Gegenwart der entsprechenden Alkohole durch Addition derselben an die Nitrilgruppen Verbindungen, die sich durch saure Hydrolyse in Mellit-säure überführen ließen. Es hatte somit in diesem Falle keine Substitution von Cyangruppen stattgefunden.

Cyansubstituierte Meisenheimer-Komplexe

Bei der Untersuchung von Substitutionsreaktionen des Hexacyanbenzols (**1**), der Halogenpentacyanbenzole^{3,7)} und der Pentacyanphenyläther **2** und **3** mit Nucleophilen werden meist gelbe bis rote Färbungen beobachtet, die mehr oder weniger lange bestehen bleiben und auf das intermediäre Auftreten anionischer σ -Komplexe⁸⁾ schließen lassen. Diese, in Anlehnung an die nitrosubstituierten Vertreter dieser Verbindungsklasse oft allgemein Meisenheimer-Komplexe⁹⁾ genannten Salze, lassen sich in günstigen Fällen isolieren. Jedoch sinkt die Stabilitätskonstante bei fortschreitendem Ersatz der Nitro- gegen Cyangruppen. So verhalten sich die Stabilitätskonstanten der Anionen **9** und **10** in Methanol bei 25°C wie 42500 zu 1¹⁰⁾:



Aus den farbigen Lösungen, die bei Zugabe von Alkalialkoholaten, -cyaniden oder -jodiden zu Hexacyanbenzol (**1**) in Acetonitril, Dioxan oder Dimethoxyäthan ent-

⁵⁾ H. Meerwein, in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 164, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

⁶⁾ K. Friedrich und H. Straub, unveröffentl. Versuche.

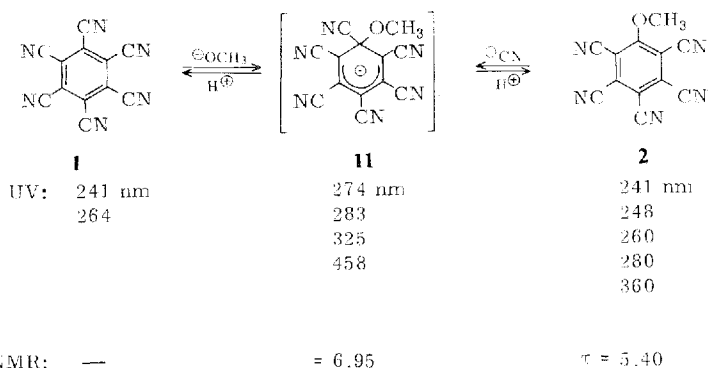
⁷⁾ K. Wallenfels, F. Witzler und K. Friedrich, Tetrahedron **23**, 1845 (1967); Diamond Shamrock Corp. (Erf. R. D. Battershell, R. M. Bimber und H. Bluestone), D.O.S. 1915799 [C. A. **72**, 21507 x (1970)].

⁸⁾ M. J. Strauss, Chem. Reviews **70**, 667 (1970).

⁹⁾ M. R. Crampton, Advan. Physic. Org. Chem. **7**, 211 (1969).

¹⁰⁾ E. J. Fendler, W. Ernsberger und J. H. Fendler, J. Org. Chem. **36**, 2333 (1971).

standen, ließen sich keine Komplexe in Substanz isolieren. Dagegen konnten wir am Beispiel des Hexacyanmethoxycyclohexadienat-Anions **11** die Bildung eines solchen Komplexes auf spektroskopischem Wege und anhand der Folgeprodukte nachweisen. Jeweils etwa 10^{-5} M Lösungen von **1** bzw. von Pentacyanisol (**2**) in Acetonitril bei 20°C zeigten 5 min nach der Zugabe eines 10fachen Überschusses an Natriummethylat/Methanol zu **1** bzw. eines 30fachen Überschusses an Natriumcyanid/Methanol zu **2** das gleiche Absorptionsspektrum mit Maxima bei 274, 283, 325 und 458 nm. Gleichzeitig waren die **1** (241 und 264 nm) bzw. **2** (241, 248, 260 Schulter, 280 Schulter und 360 nm) zugehörigen Banden jeweils verschwunden. Durch Ansäuern mit 70proz. Perchlorsäure wurde in beiden Fällen das Additionsspektrum von **1** und **2** erhalten:



Unter der Annahme, daß trotz der unterschiedlichen Konzentrationsverhältnisse bei UV- und NMR-Spektroskopie dieselbe Spezies vorliegt, liefern die NMR-Spektren eine weitere Stütze für die Struktur **11**. Neben dem Signal der Methoxyl-Protonen bei $\tau = 5.40$ zeigte das NMR-Spektrum von Pentacyanisol (**2**) in DMSO- d_6 bei 20°C nach Zugabe von Kaliumcyanid eine neue Absorption bei $\tau = 6.95$, die ebenfalls im NMR-Spektrum von Natriummethylat in DMSO- D_6 bei 20°C neben dem Signal der Methylat-Protonen bei $\tau = 6.80$ nach Zugabe von Hexacyanbenzol (**1**) auftrat. Die Verschiebung um 1.55 ppm nach höherem Feld liegt in der Größenordnung, die beim Übergang des C-1 von sp^2 nach sp^3 zu erwarten ist⁹⁾. Bei dem zu **11** analogen 2,4,6-Trinitro-Anion liegen die entsprechenden Signale bei $\tau = 6.99$ ¹¹⁾, die des 2,4,6-Trinitroanisols bei $\tau = 5.92$ ¹²⁾.

Darstellung des Hexacyanbenzols (**1**) und der Pentacyanphenyläther **2** und **3** aus 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol (**6**)

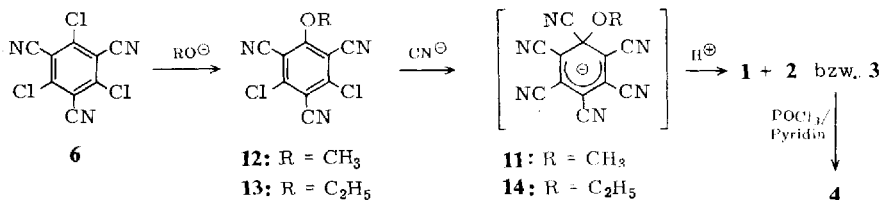
Der direkte Austausch der Halogenatome in Polycyanhalogenbenzolen mit Cyaniden scheidet als präparative Methode offenbar daran, daß die Reaktivität dieser Verbindungen gegenüber Nucleophilen mit jeder zusätzlich eingeführten Nitrilgruppe ansteigt. Eine Ausnahme bildet die heterogene Reaktion des 1,3,5-Tricyan-2,4,6-trifluorbenzols mit festem Calciumcyanid, die ca. 50% **1** ergibt¹³⁾.

¹¹⁾ A. R. Norris, Can. J. Chem. **47**, 2895 (1969).

¹²⁾ J. H. Fendler, E. J. Fendler und C. E. Griffin, J. Org. Chem. **34**, 689 (1969).

¹³⁾ K. Friedrich und S. Oeckl, Chem. Ber. **103**, 3951 (1970).

Die relativ große Stabilität des Meisenheimer-Komplexes **11**, die sich auf die geringe Austrittstendenz der Methoxygruppe zurückführen läßt, konnte für eine Darstellung des Hexacyanbenzols (**1**) und der Äther **2** bzw. **3** direkt aus 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol (**6**) genutzt werden. Durch Reaktion mit 1 mol Natriummethylat bei -20°C wurde **6** in 3,5-Dichlor-2,4,6-tricyananisol (**12**) übergeführt und dieses anschließend bei -5°C mit 3 mol Natriumcyanid direkt zum Komplex **11** umgesetzt. Nach Ansäuern erhielten wir so 73–78% Pentacyananisol (**2**) und 5–10% Hexacyanbenzol (**1**). Bei Verwendung von Natriumäthylat lieferte die analoge Reaktionsfolge über das Phenetol **13** und den Komplex **14** neben 40–55% Pentacyanphenetol (**3**) 20–35% **1**:



Anstelle der Äther **2** bzw. **3** ließ sich zusammen mit **1** das Chlorpentacyanbenzol (**4**) erhalten, wenn die angesäuerte Reaktionsmischung mit Phosphorylchlorid/Pyridin behandelt wurde. Dieses Reagenz gestattet die Überführung von Hydroxy-^{3,14}, Alkoxy- oder Acetoxysubstituenten¹⁴) an Polycyanbenzolen und Polynitrobenzolen¹⁵) in Halogensubstituenten, wie auch in der vorhergehenden Arbeit bei der Synthese von **4**³⁾ gezeigt wurde. Wir erhielten über das Anisol **2** neben 5–10% an **1** 70–74% der Chlorverbindung **4**, über das Phenetol **3** neben 20–35% an **1** eine Ausbeute von 47–50% an **4**. Die Auftrennung der Gemische **1–2/3** und **1–4** ließ sich leicht durch Umkristallisieren aus Essigsäure-äthylester bzw. Acetonitril durchführen.

Der naheliegende Versuch, die obigen Reaktionsfolgen mit Tetrachlorterephthalsäure-dinitril oder Hexafluorbenzol durchzuführen, gelang nicht, da die entsprechenden Monoalkoxyverbindungen erst bei Temperaturen oberhalb $+20^{\circ}\text{C}$ mit Cyanid-Ionen reagieren, unter diesen Bedingungen sich aber der Komplex **11** bzw. **14** bereits zersetzt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Wallenfels sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit. Weiter gilt unser Dank den Farbwerken Hoechst AG für die Überlassung von Chemikalien und der Sandoz AG, Basel, für die Ausführung der Mikroanalysen.

Experimenteller Teil

(unter teilweiser Mitarbeit von H. Straub)

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Infracord-Spektrometer, Typ 137 NaCl, Elektronenspektren mit einem Cary Modell 14 M-50 und NMR-Spektren (innerer Standard Tetramethylsilan) mit dem A-60-Gerät von Varian aufgenommen.

¹⁴) K. Friedrich und L. Bucsis, unveröffentl. Versuche.

¹⁵) G. P. Sharnin, B. J. Buzykin, V. V. Nurgatin und J. E. Moissak, Zh. Org. Khim. **3**, 82 (1967) [C. A. **66**, 94749 (1967)].

Pentacyananisol (2)

a) 1.0 g (4.4 mmol) Hexacyanbenzol (**1**) in 70 ml absol. Dioxan wurden nach Zugabe von 10 ml absol. Methanol 36 h bei 20°C gerührt. Nach Einengen i. Vak. wurde der Rückstand an Aluminiumoxid Woelm, sauer, Akt.-Stufe II, mit Essigsäure-äthylester chromatographiert. Man erhielt so 0.62 g (60%) **2** in gelben Blättchen vom Zers.-P. 228–230°C, die durch IR-Spektren-Vergleich mit einer authent. Probe³⁾ identifiziert wurden.

b) Zu einer Lösung von 1.0 g (4.4 mmol) **1** in 50 ml absol. 1,2-Dimethoxyäthan wurde langsam bei 20°C unter Rühren eine Lösung von 0.095 g (0.0041 mol) Natrium in 5 ml absol. Methanol getropft. Nach 30 min wurde mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, i. Vak. eingengt und, wie oben angegeben, durch Chromatographie gereinigt. Ausb. 30–40% **2**.

c) Wurde Chlorpentacyanbenzol (**4**) in der angegebenen Weise, jedoch bei –20°C, mit Natriummethylat zur Reaktion gebracht, so wurden 90% **2** erhalten.

Pentacyanphenetol (3) entstand nach den unter **2** beschriebenen Verfahren aus Hexacyanbenzol (**1**) mit Äthanol in Dioxan, Ausb. 70%. Nach Umkristallisieren aus 1,2-Dichloräthan gelbliche, verfilzte Nadeln vom Schmp. 159°C.

Bei Anwendung von Natriumäthylat auf **1** unter den bei **2** angegebenen Bedingungen erhielten wir 30% **3**. Mit Chlorpentacyanbenzol (**4**) als Ausgangsprodukt entstand **3** bei –20°C in einer Ausb. von 70%.

IR (KBr): 2250, 1670, 1560, 1450, 1390, 1340, 1260, 1120, 1010, 930 cm⁻¹. – NMR (DMSO-D₆): τ = 5.09 (2, q), 8.53 (3, t).

C₁₃H₅N₅O (247.2) Ber. C 63.16 H 2.04 N 28.33 O 6.47
Gef. C 62.8 H 2.4 N 28.7 O 7.1

Alkylierung von Alkoholen mit Pentacyanphenyläthern

a) *Äthanol*: Eine Mischung von 3.0 g (12.1 mmol) Pentacyanphenetol (**3**) und 6 g (11 facher Überschuß) absol. Äthanol wurde 24 h auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, wobei die Farbe von Hellgelb nach Orange überging und sich ein gelber Niederschlag bildete. Nach Abdestillieren der flüchtigen Anteile bis zu einem Siedepunkt von 78°C wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, filtriert und das Pentacyanphenol (**5**) als Silbersalz³⁾ bestimmt. Neben unverändertem **3** wurden so 2.45 g (62%) Silbersalz von **5** erhalten. Die Fraktionierung des Destillats an einer Mikrodrehbandkolonne ergab 0.4 g (ca. 45%) Diäthyläther, der durch Siedepunkt, Brechungsindex und NMR-Spektrum identifiziert wurde.

b) *n-Butanol*: In entsprechender Weise wurden aus 3.0 g (12.9 mmol) Pentacyananisol (**2**) und 6 g (ca. 3facher Überschuß) absol. n-Butanol nach 5stdg. Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad 3.15 g (75%) Silbersalz von **5** und 0.60 g (53%) Butylmethyläther erhalten.

1,3,5-Triäthoxy-2,4,6-tricyanbenzol (7): Zu einer Lösung von 0.69 g (0.03 mol) Natrium in 50 ml absol. Äthanol wurden 2.56 g (10 mmol) 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol (**6**) gegeben und die Mischung 1 h unter Rühren rückfließend gekocht. Die heiße Lösung wurde vom Natriumchlorid abfiltriert und dieses gründlich mit heißem Äthanol gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus absol. Äthanol umkristallisiert: 2.8 g (98.5%) farblose Nadeln vom Schmp. 106°C.

IR (KBr): 3000, 2250, 1570, 1450, 1390, 1355, 1180, 1140, 1055, 1005, 935, 845, 775, 700 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): τ = 8.47 (9, t), 5.33 (6, q).

C₁₅H₁₅N₃O₃ (285.3) Ber. C 63.15 H 5.30 N 14.73 Gef. C 63.42 H 5.25 N 14.34 (Kjeldahl)

3,5-Diäthoxy-2,4,6-tricyanphenol (8): Die Lösung von 2.3 g (0.1 mol) Natrium in 100 ml absol. Äthanol wurde mit 2.56 g (10 mmol) **6** unter Rühren 4 h rückfließend gekocht. Nach Abdestillieren der flüchtigen Produkte versetzte man den Rückstand mit 100 ml verd. Salz-

säure. Der sich bildende Niederschlag wurde abgesaugt, mit verd. Salzsäure gewaschen und über Kaliumhydroxid i. Vak. getrocknet, Ausb. 2.0 g (78%). Aus dest. Wasser analysenreine gelbliche Nadeln vom Schmp. 166–167°C.

IR (KBr): 3150, 2260, 1590, 1450, 1390, 1360, 1310, 1290, 1195, 1110, 1025, 940, 795, 770, 720 cm^{-1} . — NMR (DMSO- D_6): $\tau = 8.58$ (6, t), 5.47 (4, q), 1.07 (1, s).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ (257.3) Ber. C 60.70 H 4.31 N 16.33 Gef. C 60.96 H 4.20 N 16.01 (Kjeldahl)

Pentacyananisol (2), Chlorpentacyanbenzol (4) und Hexacyanbenzol (1) aus 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol (6): Zu einer Lösung von 12 g (47 mmol) **6** in 500 ml absol. 1,2-Dimethoxyäthan in einem 2-l-Einhalskolben wurde bei -20°C unter Rühren in 2 h eine Lösung von 1.2 g (0.052 mol) Natrium in 100 ml absol. Methanol getropft. Anschließend wurde 30 min bei 20°C gerührt und dann wieder auf -10°C abgekühlt. Nun tropfte man in 10 min unter Rühren eine Lösung von 8 g (0.16 mol) Natriumcyanid (p. a., wasserfrei) in 100 ml absol. Methanol zu und rührte anschließend bei -5°C noch 2 h nach. Nach vorsichtigem Versetzen mit 200 ml konz. Salzsäure wurde bei maximal 30°C Badtemp. i. Vak. eingedampft. Aus dem trockenen Rückstand wurden die Produkte durch Auskochen mit Essigsäure-äthylester vom Natriumchlorid getrennt und durch Einengen voneinander getrennt, wobei das schwerer lösliche **1** zuerst ausfiel. Es wurden so 5–10% **1** und 73–78% **2** erhalten.

Zur Überführung in ein Gemisch aus **1** und **4** wurde der trockene Rückstand mit 100 ml frisch dest. Phosphorylchlorid und 2 ml absol. Pyridin 30 min rückfließend gekocht und die Mischung dann unter kräftigem Rühren auf 1 kg Eis gegossen. Nach dem Schmelzen des Eises wurde die Suspension noch 1 h bei 20°C gerührt, der Niederschlag abgesaugt, auf einer Tonplatte abgepreßt und i. Vak. über Kaliumhydroxid getrocknet. Durch fraktionierte Kristallisation aus absol. Acetonitril, in dem **1** wesentlich schwerer löslich ist als **4**, erhielt man 0.5–1.0 g (5–10%) **1** und 7.8–8.2 g (70–74%) **4**.

Umsetzung des 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzols (6) zu Pentacyanphenetol (3), Chlorpentacyanbenzol (4) und Hexacyanbenzol (1): Die Reaktionen wurden analog den vorstehend beschriebenen durchgeführt, jedoch mit einer Lösung von Natrium in absol. Äthanol und einer Reaktionszeit von 4 h bei -3 bis 0°C nach Zugabe von 10 g (0.2 mol) Natriumcyanid in 200 ml absol. Äthanol. Nach Ansäuern und Eindampfen erhielt man einen Rückstand, aus dem durch Extraktion und Kristallisation mit Essigsäure-äthylester 2.1–3.7 g (20–35%) **1** und 4.6 bis 6.4 g (40–55%) **3** erhalten wurden. Die Weiterverarbeitung des Rohproduktgemisches mit Phosphorylchlorid/Pyridin lieferte nach der fraktionierten Kristallisation aus Acetonitril ebenfalls 20–35% **1** neben 5.2–6.0 g (47–50%) **4**.

[276/73]