

Polycyanbenzole, IV¹⁾

Reaktionen des Hexacyanbenzols und Chlorpentacyanbenzols mit Aminen

Klaus Friedrich* und Siegfried Oeckl²⁾

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., D-7800 Freiburg i. Br., Albertstraße 21
Eingegangen am 19. Juli 1973

Hexacyanbenzol (**1**) setzt sich mit Ammoniak oder Dimethylamin bei 20°C zu Mono- bzw. 1,3-Disubstitutionsprodukten um, die entsprechend auch mit Chlorpentacyanbenzol (**3**) erhalten werden. Mit Anilin oder *o*-Phenylendiamin erfolgt erst bei 80°C eine Reaktion mit ausreichender Geschwindigkeit. Die Strukturaufklärung der Disubstitutionsprodukte wird beschrieben.

Polycyanobenzene, IV¹⁾

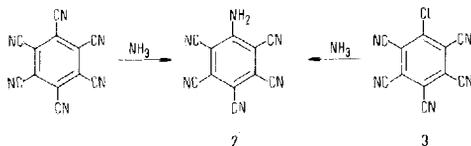
Reactions of Hexacyanobenzene and Chloropentacyanobenzene with Amines

Hexacyanobenzene (**1**) reacts with ammonia or dimethylamine at 20°C to give the products of mono- and 1,3-disubstitution, resp., which are similarly obtained from chloropentacyanobenzene (**3**). For a sufficient reaction rate with aniline or 1,2-diaminobenzene, a temperature of 80°C is required. The structure of the disubstituted products is elucidated.

Die in den vorangegangenen Mitteilungen beschriebenen Reaktionen des Hexacyanbenzols (**1**)^{1,3,4)} mit Wasser⁵⁾ oder Alkoholen¹⁾ verliefen unter nucleophiler Substitution von Cyangruppen. Die zum Vergleich untersuchten Reaktionen des Chlorpentacyanbenzols (**3**)^{1,5,6)} zeigten einen entsprechenden Verlauf, wobei primär das Chlor substituiert wurde. Im folgenden berichten wir über die Umsetzungen von **1** und **3** mit Ammoniak und einigen Aminen.

Reaktionen mit Ammoniak

Beim Eintropfen einer Lösung von Ammoniak in Dioxan in eine Lösung von Hexacyanbenzol (**1**) in Acetonitril bei 20°C entsteht eine dunkelrote Lösung, in der schon nach wenigen Minuten mit Pyren³⁾ kein Ausgangsprodukt mehr nachzuweisen ist. Wird die Umsetzung in diesem Stadium abgebrochen, so erhält man Pentacyananilin (**2**) mit 68% Ausbeute. Nach demselben Verfahren entstehen 50% **2** aus Chlorpentacyanbenzol (**3**).



¹⁾ III. Mittel.: K. Friedrich und S. Oeckl, Chem. Ber. **106**, 3796 (1973), vorstehend.

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

³⁾ K. Wallenfels und K. Friedrich, Tetrahedron Lett. **1963**, 1223.

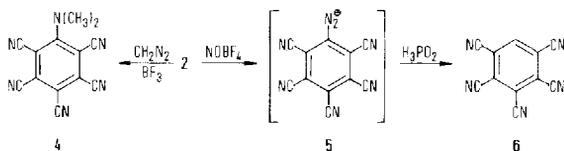
⁴⁾ K. Friedrich und S. Oeckl, Chem. Ber. **103**, 3951 (1970).

⁵⁾ K. Friedrich und S. Oeckl, Chem. Ber. **106**, 2361 (1973).

⁶⁾ K. Friedrich und H. Straub, Chem. Ber. **103**, 3363 (1970).

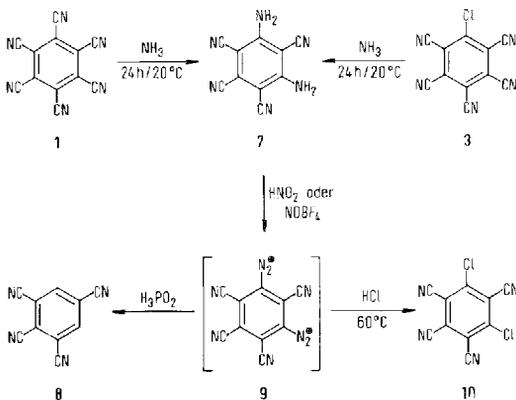
Die rote Farbe der ammoniakalischen Lösung wird durch das Anion von **2** hervorgerufen, das sich auch beim Lösen von **2** in Sodalösung oder verdünnter Natronlauge bildet. Dagegen löst sich **2** in Wasser oder Natriumhydrogencarbonatlösung nur schlecht und mit gelber Farbe. Durch sofortiges Ansäuern der Lösungen des Anions läßt sich **2** wiedergewinnen. Die spektroskopische Bestimmung des pK_a -Wertes nach *Schwarzenbach und Suter*⁷⁾ ergab einen Wert von 9,0. Die Messung erfolgte über die pH-Abhängigkeit der Extinktion von **2** bei 310 bzw. 420 nm.

2 bildet einen roten Pyrenkomplex ($\lambda_{max} = 530$ nm) und läßt sich mit Diazomethan in Gegenwart von Bortrifluorid zum Pentacyan(dimethylamino)benzol (**4**) methylieren. Durch Diazotieren mit Nitrosyl-tetrafluoroborat in Nitromethan entsteht das Pentacyanbenzoldiazonium-Kation (**5**), durch dessen Reduktion mit unterphosphoriger Säure das bereits auf anderem Wege synthetisierte Pentacyanbenzol (**6**)^{5,8)} dargestellt werden kann:



Bei längerer Einwirkung von trockenem Ammoniak bei 20°C auf Hexacyanbenzol (**1**) oder Chlorpentacyanbenzol (**3**) in 1,2-Dimethoxyäthan verschwindet die zu Beginn auftretende rote Farbe des Pentacyananilin-Anions, und aus der nun gelbgrünen Lösung beginnt das 1,3-Diamino-2,4,5,6-tetracyanbenzol (**7**) auszufallen.

Von den drei möglichen Diaminotetracyanbenzolen war nur das 1,4-Isomere beschrieben⁹⁾, mit dem sich unser Produkt als nicht identisch erwies. Zur Strukturfestlegung von **7** überführten wir die Verbindung durch Diazotierung mit salpetriger Säure in das Bisdiazoniumsalz **9**, welches sich beim Erwärmen in salzsaurer Lösung in das 1,3-Dichlor-2,4,5,6-tetracyanbenzol (**10**) umwandelte:



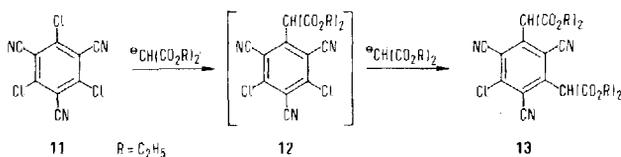
⁷⁾ G. Schwarzenbach und H. Suter, *Helv. Chim. Acta* **24**, 617 (1941).

⁸⁾ P. Neumann, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br. 1967.

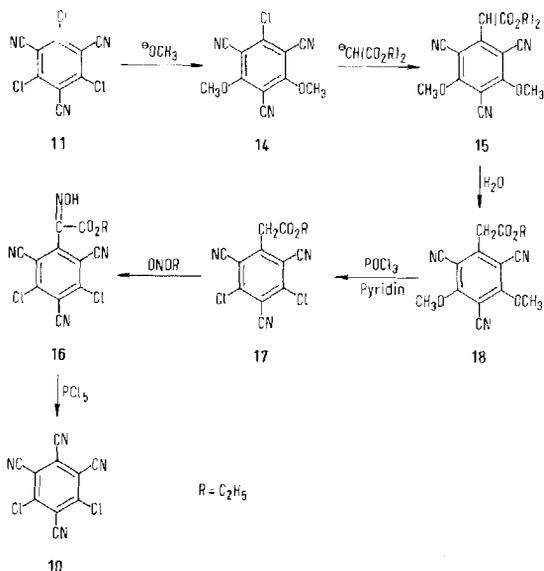
⁹⁾ O. W. Webster, M. Brown und R. E. Benson, *J. Org. Chem.* **30**, 3250 (1965).

Durch Reduktion von **9**, das zu diesem Zweck mit Nitrosyl-tetrafluorborat in Nitromethan hergestellt wurde, mit unterphosphoriger Säure gelangten wir zu dem noch unbekanntem Tetranitril **8**.

Die Dichlorverbindung **10** synthetisierten wir auf unabhängigem Wege ausgehend von 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol (**11**)^{10,11}, wodurch die 1,3-Stellung der Chloratome in **10** und damit auch der Aminogruppen in **7** belegt wurde. Um in **11** gezielt ein Chloratom gegen die Cyangruppe auszutauschen, wählten wir das bei der Synthese des Chlorpentacyanbenzols (**3**) aus **11** benützte Verfahren⁶), welches durch den Umweg über die Malonesterfunktion einen partiellen Austausch der Chloratome gestattete. Es erwies sich jedoch als unmöglich, bei der Reaktion von **11** mit Natriummalonester das Monosubstitutionsprodukt **12** zu fassen. Auch bei Anwendung von weniger als der berechneten Menge des Reagenzes ließ sich nur das Disubstitutionsprodukt **13**⁶) neben unverändertem **11** isolieren:

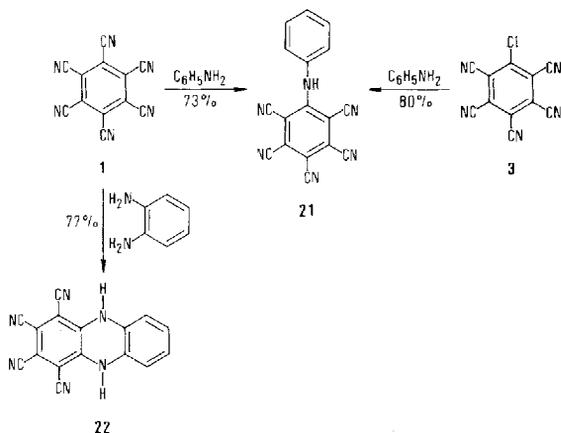


Eine Monosubstitution erreichten wir dadurch, daß wir in **11** zwei der Chloratome durch Methoxygruppen ersetzt, die sich bei der Reaktion mit dem Malonesteranion als reaktionsträger erwiesen. Auf diese Weise konnten wir aus dem 1-Chlor-2,4,6-tricyan-3,5-dimethoxybenzol (**14**) den (2,4,6-Tricyan-3,5-dimethoxyphenyl)-



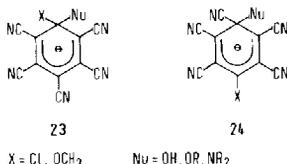
¹⁰) K. Wallenfels, F. Witzler und K. Friedrich, *Tetrahedron* **23**, 1845 (1967).

¹¹) Diamond Shamrock Corp. (Erf. R. D. Battershell, R. M. Bimber und H. Bluestone), D.O.S. 1915799 [C. A. **72**, 21507 x (1970)].

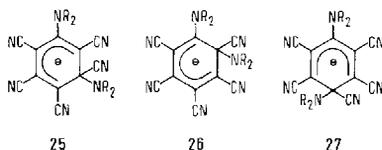


Diskussion

Die bis jetzt untersuchten Umsetzungen des Hexacyanbenzols (**1**), Chlorpenta-cyanbenzols (**3**) und Pentacyananisols (**19**) mit Wasser⁵⁾, Alkoholen¹⁾ oder Aminen zeigen einen Verlauf, wie er für nucleophile Substitutionsreaktionen an aktivierten Aromaten erwartet werden kann. Der gegenüber der Cyangruppe bevorzugte Austausch des Chlors in **3** bzw. der Alkoxygruppe in **19** wird auch bei nucleophilen Substitutionsreaktionen am 1-Chlor-1,2,2-tricyanäthylen und am 1-Äthoxy-1,2,2-tricyanäthylen beobachtet¹²⁾. Von diesen Verbindungen wird angenommen, daß sie als aktivierte Alkene mit Nucleophilen nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus reagieren^{13,14)}, wie er ähnlich auch bei der nucleophilen Substitution an Nitro- oder Cyanhalogenbenzolen auftritt. Außer der unterschiedlichen Austrittstendenz von Cyan-, Chlor- und Alkoxygruppe dürfte auch die größere Stabilität des σ -Komplexes **23** gegenüber Isomeren wie z.B. **24** für den gefundenen Reaktionsablauf verantwortlich sein:



Die bei der Reaktion mit Ammoniak oder Dimethylamin auftretende Mehrfachsubstitution mit dem Eintritt des Zweitsubstituenten in die *meta*-Stellung entspricht — mit umgekehrten Vorzeichen — den Verhältnissen bei der elektrophilen aromatischen Substitution. Hier kann wegen der größeren Stabilität des σ -Komplexes **25** im Vergleich zu **26** oder **27** eine *meta*-dirigierende Wirkung der ersten Aminogruppe erwartet werden:



¹²⁾ C. L. Dickinson, D. W. Wiley und B. C. McKusick, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6132 (1960).

¹³⁾ Z. Rappoport, Advan. Phys. Org. Chem. **7**, 1 (1969).

¹⁴⁾ K. Friedrich und H. K. Thieme, Chem. Ber. **103**, 1982 (1970).

Die Bildung des Phenazin-Derivates **22** zeigt jedoch, daß unter bestimmten Bedingungen auch die weniger begünstigte *ortho*-Substitution eintreten kann.

Herrn Prof. Dr. K. Wallenfels sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir 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

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.

Pentacyananilin (2): Zu 2.0 g (8.8 mmol) Hexacyanbenzol (**1**)^{1,4)} in 100 ml absol. Acetonitril wurde unter Rühren bei 20°C langsam eine Lösung von trockenem Ammoniak in absol. Dioxan getropft, bis sich mit einer Probe der Reaktionsmischung der grüne Pyrenkomplex von **1** nicht mehr bildete. Nach Eindampfen der Lösung hinterblieben 1.9 g gelbgrüne Blättchen, die aus absol. Eisessig bei 100°C umkristallisiert 1.3 g (68%) gelbgrüne Kristallspieße vom Zers.-P. 230°C ergaben.

IR (KBr): 3400, 3300, 3230, 2240, 1650, 1570, 1480, 1310, 1290 cm⁻¹. — NMR (HMPT): τ — 0.30 (s).

C₁₁H₂N₆ (218.1) Ber. C 60.57 H 0.92 N 38.56 Gef. C 60.3 H 0.9 N 37.3

Entsprechend der obigen Vorschrift entstand **2** in einer Ausb. von 50% aus Chlorpentacyanbenzol (**3**)^{1,5,6)}.

Pentacyan(dimethylamino)benzol (4): 0.8 g (3.7 mmol) **2** in 200 ml absol. Acetonitril wurden langsam bei 0–5°C unter Rühren mit einer äther. Diazomethanlösung im Überschuß versetzt. Nach Zugabe einiger Tropfen einer Bortrifluorid-Ätherat-Lösung setzte unter Stickstoffentwicklung die Reaktion ein. Nach 3–5 min wurde i. Vak. bei 20°C eingengt und der Rückstand im Heißextraktor 24 h mit absol. Chloroform ausgezogen. Beim Einengen der Chloroformlösung wurden 0.30 g (33%) rote Kristalle erhalten, die nach Umkristallisieren aus absol. Eisessig bei 222°C (Zers.) schmolzen.

IR (KBr): 2240, 1580, 1530, 1450, 1420, 1300, 1280, 1100, 1060, 950, 780 cm⁻¹. — NMR (CD₃NO₂): τ = 6.60 (s).

C₁₃H₆N₆ (246.2) Ber. C 63.41 H 2.45 N 34.14 Gef. C 62.9 H 2.4 N 34.0

Pentacyanbenzol (6): 0.30 g (1.4 mmol) **2** in 20 ml absol. Nitromethan wurden mit 1.5 g (13 mmol) Nitrosyl-tetrafluoroborat versetzt und 3 h bei 20°C gerührt. Anschließend wurden 5 ml 60proz. unterphosphoriger Säure zugegeben und weitere 18 h gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wurde 2 mal mit je 50 ml Chloroform extrahiert, der Extrakt mit Natriumsulfat getrocknet und nach Eindampfen der Rückstand an einer Säule (20×200 mm) mit Aluminiumoxid Woelm sauer, Akt.-St. II, und Essigester als Laufmittel chromatographiert. Man erhielt so 50 mg (18%) **6** vom Zers.-P. 290°C, das durch IR-Vergleich mit einer authent. Probe⁸⁾ identifiziert wurde.

1,3-Diamino-2,4,5,6-tetracyanbenzol (7): Durch eine Lösung von 1.0 g (4.4 mmol) **1** in 500 ml absol. 1,2-Dimethoxyäthan wurde bei 20°C 24 h unter Rühren ein trockener Ammoniakstrom geleitet. Nach einigen h wurde die zunächst rote Lösung gelbgrün, und es begann ein Niederschlag auszufallen. Der nach Eindampfen der Suspension i. Vak. verblei-

bende Rückstand ergab nach Umkristallisieren aus Eisessig ein ockerfarbendes Pulver, das durch Umkristallisieren aus absol. Pyridin weiter gereinigt wurde. Ausb. 1.75 g (80%) grünlischige Blättchen vom Zers.-P. 240°C. Die Kristalle enthielten auf 2 mol **7** 1 mol Pyridin.

In entsprechender Weise wurde **7** aus **3**, 80%, erhalten.

IR (KBr): 3350, 3100, 2230, 1670, 1580, 1450, 1340, 1220, 1060, 1030, 1000, 700 cm⁻¹. — NMR (aus Eisessig umkrist., in DMSO-D₆): τ = 2.40 (s).

2 C₁₀H₄N₆ · C₅H₅N (497.2) Ber. C 60.84 H 2.62 N 36.64 Gef. C 60.3 H 2.9 N 36.6

1,3-Dichlor-2,4,5,6-tetracyanbenzol (10): Zu einer Suspension von 3.3 g (16 mmol) **7** in 300 ml Acetonitril und 30 ml 6 N HCl wurde unter Rühren in 45 min eine Lösung von 9.5 g (0.14 mol) Natriumnitrit in 30 ml Wasser getropft. Die Mischung wurde anschließend 40 min bei 55–60°C gerührt und dann in 2.5 Liter Eiswasser gegossen. Es fiel ein weißer flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt und i. Vak. über KOH getrocknet wurde. Die Reinigung erfolgte durch Chromatographie an einer Säule (20 × 200 mm) mit saurem Al₂O₃ Woelm. Akt.-St. I, mit Essigester/1,2-Dichloräthan als Laufmittel und anschließende Umkristallisation aus 1,2-Dichloräthan. Ausb. 0.90 g (23%) **10** vom Schmp. 226°C (geschlossenes Röhrchen).

IR (KBr): 2240, 1550, 1400, 1380, 1255, 1210, 995, 815, 780, 740 cm⁻¹.

C₁₀Cl₂N₄ (247.1) Ber. C 48.61 Cl 28.70 N 22.69 Gef. C 48.7 Cl 28.5 N 22.4

1,2,3,5-Tetracyanbenzol (8): 0.50 g (2.4 mmol) **7** in 50 ml absol. Nitromethan wurden mit 2.0 g (17 mmol) Nitrosyl-tetrafluorborat 3 h bei 20°C gerührt. Nach Zufügen von 5 ml 60proz. unterphosphoriger Säure wurde 24 h gerührt, mit 50 ml Wasser versetzt und 3 mal mit je 60 ml Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der Chloroformphase mit Natriumsulfat wurde eingedampft und der braune Rückstand aus wenig Äthylchlorid umkristallisiert: 50 mg (12%) hellbraune Kristalle. Ein analysenreines Produkt vom Schmp. 155°C (geschlossenes Röhrchen) erhielt man durch 2 maliges Umkristallisieren aus 1,2-Dichloräthan.

IR (KBr): 3050, 2250, 1440, 1400, 1380, 1260, 1170, 1010, 940, 915, 790, 740 cm⁻¹. — NMR (DMSO-D₆): τ = 0.85 (s).

C₁₀H₂N₄ (178.2) Ber. C 67.40 H 1.14 N 31.46 Gef. C 66.8 H 1.3 N 31.8

1-Chlor-2,4,6-tricyan-3,5-dimethoxybenzol (14): Zu 6.4 g (25 mmol) **11** in 500 ml absol. 1,2-Dimethoxyäthan wurde unter Rühren bei 0–5°C langsam eine Lösung von 1.15 g (0.05 mol) Natrium in 25 ml absol. Methanol getropft. Anschließend wurde noch 15 min auf 60°C erhitzt, vom ausgefallenen Natriumchlorid abgesaugt und zur Trockene eingedampft. Aus Methanol 4.95 g (80%) **14** vom Schmp. 127–129°C.

IR (KBr): 2900, 2210, 1570, 1470, 1380, 1340, 1210, 1145, 1060, 1020, 965, 850, 825, 760 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): τ = 5.52 (s).

C₁₁H₆ClN₃O₂ (247.6) Ber. C 53.34 H 2.44 Cl 14.32 N 16.97

Gef. C 53.08 H 2.87 Cl 14.44 N 17.39

(3,5-Dichlor-2,4,6-tricyanphenyl)essigsäure-äthylester (17): 4.5 g (18 mmol) **14** in 150 ml absol. 1,2-Dimethoxyäthan wurden bei 0°C unter Rühren langsam zu einer Lösung von 40 mmol Natriummalonester (aus 6.4 g Malonester und 0.9 g Natriumhydrid) in 100 ml absol. 1,2-Dimethoxyäthan getropft. Anschließend wurde 1 h unter Rückfluß gerührt, i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 500 ml Äther aufgenommen. Das Produkt wurde durch Ausschütteln mit 4 mal je 100 ml 5proz. Natronlauge extrahiert, die wäbr. Auszüge wurden vereinigt, unter Kühlung mit verd. Salzsäure angesäuert und 3 mal mit je 150 ml Äther ausgeschüttelt. Die äther. Lösung wurde nach Trocknen mit Calciumchlorid i. Vak. eingengt, zuletzt bei 80°C Badtemp., wobei 6.0 g (87%) eines zähen gelbbraunen Öls erhalten wurden. Seine spektroskopischen Daten stimmten mit der Struktur von **15** überein.

IR (Film): 3180, 2960, 2240, 1750, 1570, 1480, 1400, 1370, 1300, 1230, 1150, 1090, 1025, 975, 860 cm^{-1} . — NMR (CDCl_3): $\tau = 8.66$ (t, CH_3), 5.64 (q, CH_2), 5.54 (s, CH_3), 4.71 (d, CH).

Durch die Suspension von 5.8 g (15 mmol) rohem **15** in 100 ml Wasser wurde 2 h Wasserdampf geleitet. Die zurückbleibende Emulsion wurde nach Abkühlen angesäuert und 3 mal mit je 200 ml Äther extrahiert. Die organische Phase wurde über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingeengt, wobei ein hellbrauner Sirup zurückblieb, der nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, Ausb. 3.8 g (84%). Die Struktur **18** wird durch spektroskop. Daten gestützt.

IR (Film): 3450, 2950, 2240, 1750, 1570, 1480, 1395, 1370, 1325, 1200, 1090, 1025, 985, 960, 850 cm^{-1} . — NMR (CDCl_3): $\tau = 8.67$ (t, CH_3), 5.91 (s, CH_2), 5.70 (q, CH_2), 5.54 (s, CH_3).

3.5 g (11.6 mmol) **18** wurden in 70 ml Phosphorylchlorid gelöst und unter Rühren langsam mit 2 ml absol. Pyridin versetzt. Anschließend wurde 30 min unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und unter kräftigem Rühren auf 1 kg Eis gegossen. Nach Schmelzen des Eises rührte man 1 h bei 20°C und extrahierte 2 mal mit je 200 ml Äther. Nach Trocknen und Einengen verblieben 3.8 g dunkler Rückstand, der durch Chromatographie an einer Säule (30 × 600 mm) mit Al_2O_3 Woelm sauer, Akt.-St. I, und Essigester/Äthylenchlorid (1:1) als Laufmittel gereinigt wurde. Nach Einengen des Eluats verblieben 3.1 g (87%) eines rötlichen Öls (**17**), das zur weiteren Reinigung einer Kurzwegdestillation bei 250°C/0.001 Torr unterworfen wurde.

IR (Film): 2940, 2230, 1740, 1550, 1460, 1430, 1380, 1360, 1320, 1220, 1090, 1025, 1010, 940, 835, 755 cm^{-1} . — NMR (CDCl_3): $\tau = 8.67$ (t, CH_3), 5.78 (s, CH_2), 5.68 (q, CH_2).

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$ (308.1) Ber. C 50.67 H 2.28 Cl 23.02 N 13.64

Gef. C 50.15 H 2.40 Cl 24.00 N 13.39

1,3-Dichlor-2,4,5,6-tetracyanbenzol (**10**): 2.5 g (8.1 mmol) durch Chromatographie gereinigtes **17** wurden bei 15°C in einem Gemisch von 50 ml absol. DMF und 10 ml Äthylnitrit 24 h im verschlossenen Kolben stehengelassen. Bei 30°C wurden dann zunächst bei 12 Torr das überschüss. Äthylnitrit und das Äthanol abgezogen und dann bei 0.1 Torr im Rotationsverdampfer das DMF weitgehend entfernt. Die Lösung des Rückstands in 1 Liter Äther wurde 3 mal mit je 150 ml verd. Salzsäure ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Nachdem bei 60°C/0.1 Torr die letzten Reste Lösungsmittel abgezogen worden waren, erstarrte der Rückstand zu einem roten Schaum, der nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Man löste den Rückstand in 30 ml Phosphorylchlorid, gab 20 g Phosphorpentachlorid zu, erhitzte 24 h unter Rückfluß, goß anschließend unter Rühren auf 300 g Eis, saugte den braunen Niederschlag ab und trocknete i. Vak. über KOH. Die Reinigung erfolgte durch Chromatographie an einer Säule (30 × 600 mm) mit Al_2O_3 Woelm sauer, Akt.-St. I, und Essigester/Äthylenchlorid (1:1) als Laufmittel. Man erhielt so 0.84 g (42%) **10**, das aus Äthylenchlorid umkristallisiert wurde, Schmp. 224°C. Die Substanz war nach IR-Vergleich und Misch-Schmp. mit dem aus **7** gewonnenen Produkt identisch.

Pentacyan(dimethylamino)benzol (**4**): Zu einer Lösung von 1.5 g (6.6 mmol) **1** in 50 ml 1,2-Dimethoxyäthan wurden bei 20°C unter Rühren 4.5 ml einer 40proz. wäbr. Lösung von Dimethylamin getropft. Es wurde so lange (ca. 30 min) gerührt, bis mit Pyren kein **1** mehr nachweisbar war. Nach Eindampfen i. Vak. zur Trockene wurde der braune Rückstand aus absol. Eisessig umkristallisiert: 0.97 g (60%) **4** in roten Kristallen vom Schmp. 222°C (Zers.). Die Identifizierung mit dem aus **2** erhaltenen Produkt erfolgte durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich. In entsprechender Weise entstand **4** aus **3** mit 70%, aus **19** mit 60% Ausb., wobei die Reaktionszeit nur wenige min betrug.

1,2,3,5-Tetracyan-4,6-bis(dimethylamino)benzol (20): 1.0 g (4.4 mmol) **1** oder äquimolare Mengen **3** bzw. **19** wurden in 70 ml absol., bei 20°C mit trockenem Dimethylamin gesättigtem 1,2-Dimethoxyäthan 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. zur Trockene wurde der schwarzgrüne Rückstand mehrmals mit Äthylenchlorid ausgekocht und die Lösung an einer Säule (20 × 200 mm) mit Silicagel und Äthylenchlorid als Laufmittel chromatographiert. Nach Umkristallisieren aus Äthylenchlorid/Tetrachlorkohlenstoff (1:1) erhielt man 0.87–0.93 g (75–80%) **20** in gelben Blättchen vom Schmp. 240°C.

IR (KBr): 2910, 2250, 1560, 1450, 1410, 1300, 1200, 1100, 1070, 950, 790, 760 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): τ = 6.63 (s, CH₃).

C₁₄H₁₂N₆ (264.3) Ber. C 63.62 H 4.58 N 31.80 Gef. C 63.4 H 4.6 N 32.1

20 ließ sich in der angegebenen Weise auch aus **10** in einer Ausb. von 80% erhalten.

2,3,4,5,6-Pentacyandiphenylamin (21): 1.5 g (6.6 mmol) **1** wurden zusammen mit 4.0 g (43 mmol) frisch dest. Anilin in 100 ml absol. Dioxan unter Stickstoff 3 d unter Rückfluß erhitzt. Die dunkle Lösung wurde auf die Hälfte eingengt und unter Rühren in 400 ml verd. Salzsäure eingegossen. Nach Absaugen und Trocknen i. Vak. über KOH wurde der orangefarbene Niederschlag aus absol. Äthanol umkristallisiert, wobei 1.41 g (73%) **21** in Form granatroter rechteckiger Blättchen vom Schmp. 215°C (Zers.) erhalten wurden. Ließ man eine Lösung von **21** in absol. Acetonitril schnell eindunsten, so erhielt man zitronengelbe Kristalle. Die IR-spektroskopischen und analytischen Eigenschaften der beiden Kristallformen waren identisch. Auf röntgenographischem Wege konnte das Vorliegen zweier Modifikationen nachgewiesen werden¹⁵.

IR (KBr): 3350, 2250, 1600, 1580, 1510, 1450, 1400, 1360, 1300, 1270, 1230, 1020, 920, 765, 695 cm⁻¹. — NMR (CD₃NO₂): τ = 2.48 (m, C₆H₅), 1.56 (s, NH).

C₁₇H₆N₆ (294.3) Ber. C 69.38 H 2.06 N 28.56 Gef. C 69.0 H 2.3 N 29.1

Unter den obigen Bedingungen entstand **21** aus **3** nach 24 h in einer Ausb. von 80%.

1,2,3,4-Tetracyan-5,10-dihydrophenazin (22): 0.50 g (2.2 mmol) **1** wurden zusammen mit 0.5 g (46.5 mmol) frisch umkristallisiertem *o*-Phenylendiamin in 50 ml absol. Dioxan unter Stickstoff 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das überschüss. *o*-Phenylendiamin bei 120°C/0.1 Torr direkt aus dem Reaktionskolben an einen eingesetzten Kühlfinger sublimiert. Der dunkelbraune Rückstand ergab nach Umkristallisieren aus DMF 0.48 g (77%) **22** als leuchtend rote, faserige Kristalle vom Zers.-P. 320°C.

IR (KBr): 3250, 2240, 1650, 1480, 1310, 1100, 765 cm⁻¹. — NMR (HMPT): τ = 2.52 (m).

C₁₆H₆N₆ (282.3) Ber. C 68.07 H 2.15 N 29.78 Gef. C 67.4 H 2.3 N 29.5

¹⁵ Wir danken Herrn Dr. W. Littke für die röntgenographische Untersuchung.