

Polycyanbenzole, VI¹⁾**Substitutionsreaktionen an 1,4-Dihalogen-2,3,5,6-tetracyanbenzolen. Salze des 2,3,5,6-Tetracyan-1,4-benzoldimalonsäure-tetraäthylesters und -dimalonitrils***Lóránt Bucsis*²⁾ und *Klaus Friedrich**Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 27. November 1975

Die 1,4-Dihalogen-2,3,5,6-tetracyanbenzole **1a–c** setzen sich mit Natrium-malononitril in Aceton unter Austausch eines Halogenatoms um. Ebenso wird die 1,4-Dimethoxyverbindung **1d** nur einmal substituiert. Dagegen tritt beim 1,4-Diacetoxy-2,3,5,6-tetracyanbenzol (**6**) unter den gleichen Bedingungen die Spaltung einer Acyl-Sauerstoff-Bindung ein. Mit HMPT als Lösungsmittel ergibt die Reaktion von 1,4-Dichlor-2,3,5,6-tetracyanbenzol (**1a**) mit Natrium-malonsäurediäthylester bzw. Natrium-malononitril die 1,4-Disubstitutionsprodukte als Dinatriumsalze **12** bzw. **14**.

Polycyanobenzenes, VI¹⁾**Substitution Reactions with 1,4-Dihalogeno-2,3,5,6-tetracyanobenzenes.
Salts of Tetraethyl 2,3,5,6-Tetracyano-1,4-benzenedimalonate and -dimalononitrile**

1,4-Dihalogeno-2,3,5,6-tetracyanobenzenes **1a–c** react with sodium malononitrile in acetone with exchange of only one halogen. Analogously the 1,4-dimethoxy compound **1d** is substituted only once. Under the same conditions 1,4-diacetoxy-2,3,5,6-tetracyanobenzene (**6**) reacts by cleavage of one acyl-oxygen bond. In HMPT as solvent the reaction of 1,4-dichloro-2,3,5,6-tetracyanobenzene (**1a**) with sodium diethyl malonate or sodium malononitrile affords the products of disubstitution in the form of the disodium salts **12** and **14**, resp.

Bei den Tetracyanbenzolen **1a–d** und **6**¹⁾ ist durch den Einfluß der Cyanreste eine Substitution mit Nucleophilen in 1,4-Position zu erwarten. Besonderes Interesse hatte für uns die Einführung von zwei Dicyanmethyl-Gruppen in 1,4-Position, da das Dianion der entstehenden Verbindung durch Oxidation das Octacyan-*p*-chinodimethan liefern kann. Letzteres dürfte ein noch höheres Oxidationspotential als die entsprechende Tetracyanverbindung³⁾ besitzen.

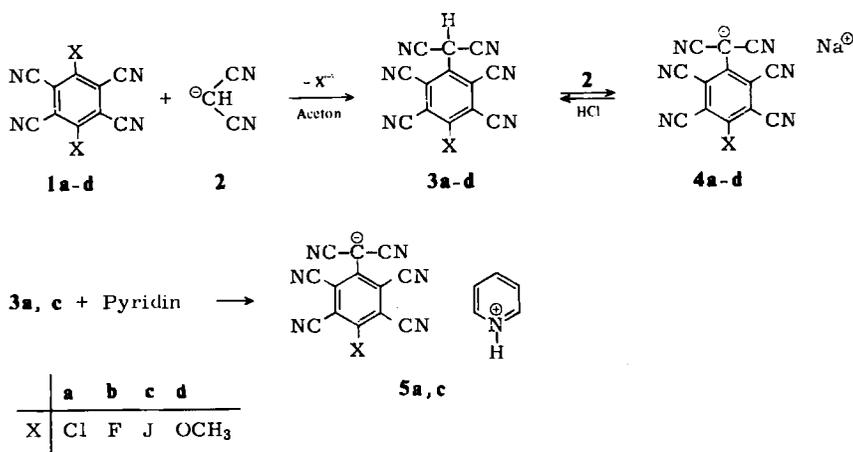
¹⁾ V. Mitteil.: *L. Bucsis und K. Friedrich*, Chem. Ber. 109, 2462 (1976), vorstehend.

²⁾ Teil der Dissertation *L. Bucsis*, Univ. Freiburg i. Br. 1972.

³⁾ *R. C. Wheland und E. L. Martin*, J. Org. Chem. 40, 3101 (1975), sowie die dort zitierten früheren Arbeiten.

Monosubstitutionsprodukte

Wie wir in früheren Arbeiten^{4,5)} fanden, hängt der Verlauf des Halogenaustausches von Halogencyanbenzolen mit Carbanionen nicht nur von Austrittstendenz des Substituenten, Lösungsmittel und Temperatur ab, sondern auch von der Fähigkeit der eintretenden Gruppe, unter den Reaktionsbedingungen in ein das Restmolekül desaktivierendes Anion überzugehen. Auch bei der Einwirkung des Malononitril-Anions (**2**) auf die 1,4-Dihalogen-2,3,5,6-tetracyanbenzole **1 a–c** sowie auf die Dimethoxyverbindung **1 d** in Aceton wird jeweils nur ein Halogen bzw. Methoxygruppe ausgetauscht. Es entstehen die roten Natriumsalze **4 a–d** der primär auftretenden Monosubstitutionsprodukte **3 a–d**. Bei Zugabe von Toluol fallen die Natriumsalze aus, die mit 1 mol Toluol kristallisieren. Die Elektronenspektren von **4 a–d** geben keinen Hinweis auf das Vorliegen von CT-Komplexen.



Zur weiteren Charakterisierung wurden die Salze **4 a** und **c** mit Chlorwasserstoff in die CH-Verbindungen **3 a** bzw. **c** übergeführt und aus diesen die Pyridiniumsalze **5 a** und **c** dargestellt.

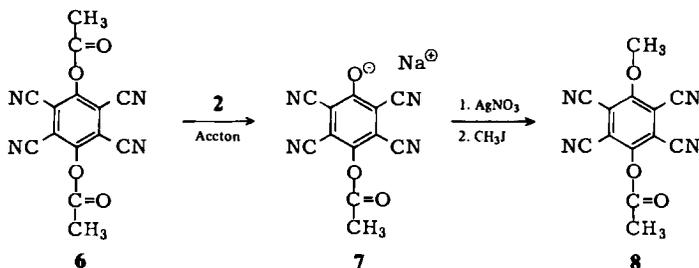
Im Gegensatz zu **1 a–d** reagiert die Diacetoxyverbindung **6**¹⁾ mit **2** unter den gleichen Bedingungen in der Weise, daß durch die Spaltung einer Acetyl-Sauerstoff-Bindung das Natriumsalz des 4-Acetoxy-2,3,5,6-tetracyanphenols (**7**) entsteht.

Wie bei der entsprechend verlaufenden Spaltung von Pentacyanphenoläthern⁶⁾ mit Alkoxid-Anionen dürfte hier die Bildung des stabilen Polycyanphenolat-Anions die Richtung der Reaktion bestimmen. Zur Identifizierung wurde das schwierig zu reinigende Salz **7** in das schwerlösliche schwarze Silbersalz übergeführt und dieses mit Methyljodid zum Methyläther **8** umgesetzt.

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

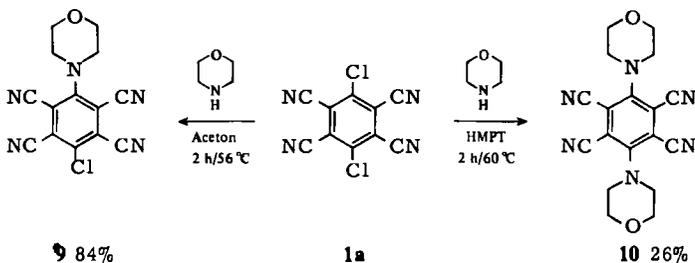
⁵⁾ K. Friedrich und S. Oeckl, Chem. Ber. **106**, 3803 (1973).

⁶⁾ K. Friedrich und S. Oeckl, Chem. Ber. **106**, 3796 (1973).



Disubstitutionsprodukte

Die Untersuchung der nucleophilen Substitution an 1-Chlor-4-nitrobenzol mit Natrium-malonsäure-diäthylester (**11**) zeigt ⁷⁾, daß in der Lösungsmittelreihe DMF, DMSO, HMPT sowohl Reaktionsgeschwindigkeit als auch Ausbeute zunehmen. Ebenso erhält man bei der Umsetzung des 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzols mit **11** wesentlich höhere Ausbeuten, wenn statt Äthanol HMPT als Lösungsmittel verwendet wird ⁴⁾. Als Orientierung über die Vorteile bei der Verwendung von HMPT statt Aceton als Lösungsmittel verglichen wir die Umsetzungen der Dichlorverbindung **1a** mit Morpholin in beiden Lösungsmitteln. Während in Aceton nur Monosubstitution beobachtet wurde, ermöglicht das HMPT als Solvens auch den Austausch des zweiten Chloratoms in **1a**.

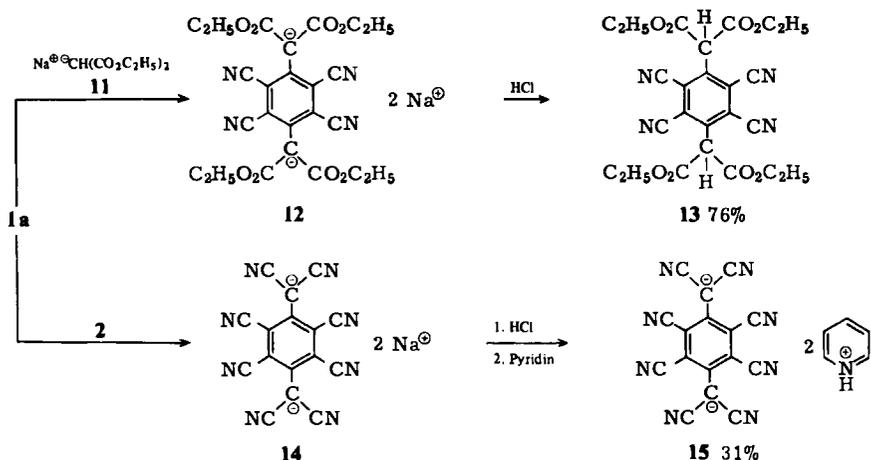


Entsprechend fanden wir, daß **1a** sowohl mit **11** als auch mit **2** in HMPT unter Disubstitution reagiert. Es entstehen die roten Dinatriumsalze **12** bzw. **14**, aus denen im Falle des Tetraesters die freie CH-Verbindung **13**, im Falle des Octanitrils das Dipyridiniumsalz **15** hergestellt wurde.

Das Dipyridiniumsalz **15** erhält man aus Acetonitril in Form grüner Nadeln. Es ist unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln, wenig löslich in Wasser, Äthanol oder Acetonitril, dagegen gut löslich in DMF oder HMPT. Die Verbindung ist bis 300°C thermostabil.

Erwähnenswert sind die IR-Spektren. Bei **13** ist unter üblichen Meßbedingungen (1 mg/200 mg KBr) keine Absorption im Bereich der C≡N-Valenzschwingung zu erkennen. Bei hoher Auflösung zeigt das Spektrum des Salzes **15** eine vierfach aufgespaltene CN-Bande bei 2225.5, 2215.0, 2189.5 und 2160.0 cm⁻¹.

⁷⁾ J. Bourdais und C. Mahieu, C. R. Acad. Sci., Ser. C **263**, 84 (1966).



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie Herrn Prof. Dr. K. Wallenfels 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: Perkin-Elmer-Infracord-Spektrometer, Typ 137 NaCl. – Elektronenspektren: Cary Modell 14 M-50. – NMR-Spektren (innerer Standard Tetramethylsilan): A-60-Gerät von Varian.

Natriumsalz des 4-Chlor-2,3,5,6-tetracyan-1-benzolmalononitrils (4a) mit 1 mol Toluol: 0.247 g (1.0 mmol) **1a** und 0.352 g (4.0 mmol) Natrium-malononitril wurden in 15 ml Aceton suspendiert und die Mischung 1 min zum Sieden erhitzt. Es wurde heiß filtriert und 10 ml Toluol zugegeben. Beim Einengen i. Vak. fiel das Salz aus und wurde nach dem Absaugen aus Eisessig/Toluol (1 : 1) umkristallisiert. Man erhielt 0.150 g (38%) rote Kristalle vom Zers.-P. 220°C.

IR (KBr): 2280, 2270, 2220, 2200, 1540, 1400, 1260, 1240, 742, 697 cm^{-1} .

$\text{Na}[\text{C}_{13}\text{ClN}_6] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (390.8) Ber. C 61.48 H 2.06 Cl 9.07 N 21.51
Gef. C 60.7 H 2.6 Cl 9.3 N 21.8

Natriumsalz des 2,3,5,6-Tetracyan-4-fluor-1-benzolmalononitrils (4b) mit 1 mol Toluol: 0.107 g (0.5 mmol) **1b** und 0.176 g (2 mmol) Natrium-malononitril wurden wie unter **4a** umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 0.06 g (32%) rote Kristalle vom Zers.-P. 200°C.

IR (KBr): 2220, 2190, 2140, 1440, 1265, 1240, 742 cm^{-1} .

$\text{Na}[\text{C}_{13}\text{FN}_6] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (374.3) Ber. C 64.18 H 2.15 N 22.45 Gef. C 64.3 H 2.1 N 22.5

Natriumsalz des 2,3,5,6-Tetracyan-4-jod-1-benzolmalononitrils (4c) mit 1 mol Toluol: 0.108 g (0.25 mmol) **1c** und 0.088 g (1.0 mmol) Natrium-malononitril wurden wie unter **4a** umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 0.06 g (50%) rote Kristalle vom Zers.-P. 240°C.

IR (KBr): 2220, 1515, 1380, 1250, 1235, 1190, 1160, 738 cm^{-1} .

$\text{Na}[\text{C}_{13}\text{JN}_6] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (482.2) Ber. C 49.82 H 1.67 J 26.32 N 17.43
Gef. C 49.8 H 1.7 J 26.3 N 17.4

Natriumsalz des 2,3,5,6-Tetracyan-4-methoxy-1-benzolmalononitrils (4d) mit 1 mol Toluol: 0.238 g (1.0 mmol) **1d** und 0.352 g (4.0 mmol) Natrium-malononitril wurden in 10 ml Aceton suspendiert und die Mischung 5 min zum Sieden erhitzt. Zur heiß filtrierte Lösung wurden 20 ml Toluol gegeben und i. Vak. eingengt. Der entstandene Niederschlag ergab nach dem Umkristallisieren aus Eisessig/Toluol (1 : 1) 0.14 g (36 %) rote Kristalle vom Zers.-P. 200°C.

IR (KBr): 2230, 2200, 2160, 1460, 1300, 1260, 1240, 743 cm^{-1} .

$\text{Na}[\text{C}_{14}\text{H}_3\text{N}_6\text{O}] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (386.4) Ber. C 65.29 H 2.87 N 21.75 O 4.14
Gef. C 65.3 H 2.8 N 21.9 O 4.2

Pyridiniumsalz des 4-Chlor-2,3,5,6-tetracyan-1-benzolmalononitrils (5a): 0.2 g (0.51 mmol) **4a** wurden in 30 ml Aceton/Toluol (2 : 1) gelöst und in die rote Lösung Chlorwasserstoff bis zum Farbumschlag nach gelb eingeleitet. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen NaCl wurde das Lösungsmittel i. Vak. bei max. 30°C entfernt und der gelbe kristalline Rückstand in Äther gelöst. Nach Zugabe von 0.5 ml Pyridin fiel das bläulich rote Salz **5a** aus. Es wurde aus Äthanol/Petroläther (3 : 1) umkristallisiert. Ausb. 0.12 g (66 %) vom Zers.-P. 220°C.

UV (Acetonitril): $\lambda = 600 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2100$), 382 (16000). — IR (KBr): 3250, 3050, 2900, 2220, 2180, 1530, 1400, 1265, 777 cm^{-1} .

$[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}][\text{C}_{13}\text{ClN}_6]$ (355.8) Ber. C 60.77 H 1.70 Cl 9.96 N 27.56
Gef. C 60.1 H 1.6 Cl 10.0 N 26.9

Pyridiniumsalz des 2,3,5,6-Tetracyan-4-jod-1-benzolmalononitrils (5c): 0.03 g (0.06 mmol) **4c** wurden in 30 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von wenig Eis wurde 30 ml konz. Salzsäure zugegeben und dreimal mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der äther. Lösung über Natriumsulfat wurde die Lösung mit 3 Tropfen Pyridin versetzt. Der blaue Niederschlag ließ sich aus Äthanol/Petroläther (5 : 1) umkristallisieren. Ausb. 0.02 g (72 %) vom Zers.-P. 240°C.

IR (KBr): 3040, 2210, 1610, 1515, 1410, 1260, 750, 618 cm^{-1} .

$[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}][\text{C}_{13}\text{JN}_6]$ (447.2) Ber. C 48.35 H 1.35 N 21.93 Gef. C 48.4 H 1.3 N 21.6

Natriumsalz des 4-Acetoxy-2,3,5,6-tetracyanphenols (7): 0.294 g (1.0 mmol) **6¹⁾** und 0.352 g (4 mmol) Natrium-malononitril wurden in 30 ml wasserfreiem Aceton 30 min gerührt und dann die dunkelgrüne Lösung i. Vak. zur Trockene eingedampft. Der braune Rückstand wurde mit wenig wasserfreiem Dioxan ausgekocht und der Auszug nach dem Filtrieren eingengt. Beim Abkühlen fiel **7** als hellgelbe kristalline Masse aus, die ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet wurde.

4-Acetoxy-2,3,5,6-tetracyananisol (8): 1.0 g (3.6 mmol) **7** wurden in 20 ml Wasser gelöst und solange mit wäbr. Silbernitratlösung versetzt, bis sich der schwarze Niederschlag nicht mehr vermehrte. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurde das Silbersalz in 10 ml Dioxan suspendiert und mit 2 ml Methyljodid 5 min auf dem Wasserbad erwärmt. Man filtrierte das ausgefallene Silberjodid ab und dampfte die Lösung i. Vak. ein. Der kristalline Rückstand wurde mit wenig Äthanol gewaschen und aus Petroläther (60–70°C) umkristallisiert. Ausb. 0.33 g (41 %), Schmp. 139°C.

IR (KBr): 2900, 2220, 1800, 1465, 1400, 1255, 1140, 1020, 905, 762 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$ (226.2) Ber. C 58.65 H 2.27 N 21.05 O 18.03
Gef. C 58.7 H 2.3 N 21.0 O 18.3

1-Chlor-2,3,5,6-tetracyan-4-morpholinobenzol (9): 0.125 g (0.5 mmol) **1a** wurden mit 0.1 g (1.1 mmol) Morpholin in 10 ml Aceton 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Acetons wurde der rote Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.125 g (84 %), Schmp. 252°C.

UV (Acetonitril): $\lambda = 464 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2820$), 323 (9600). — IR (KBr): 2900, 2220, 1550, 1475, 1440, 1095, 892 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClN}_5\text{O}$ (297.7) Ber. C 56.49 H 2.71 Cl 11.91 Gef. C 56.4 H 2.7 Cl 12.5

1,2,4,5-Tetracyan-3,6-dimorpholinobenzol (10): 0.125 g (0.5 mmol) **1a** wurden mit 0.1 g (1.1 mmol) Morpholin in 5 ml wasserfreiem Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) 2 h auf 60°C erwärmt. Anschließend versetzte man die abgekühlte Lösung mit Petroläther (60–70°C) und filtrierte den ausgefallenen Niederschlag ab. Ausb. 0.045 g (26%) violette Nadeln vom Zers.-P. 250°C (aus Acetonitril).

IR (KBr): 2920, 2820, 2210, 1480, 1440, 1275, 1240, 1005, 985 cm⁻¹.

C₁₈H₁₆N₆O₂ (348.4) Ber. C 62.06 H 4.63 N 24.12 Gef. C 62.3 H 4.5 N 24.3

Dinatriumsalz des 2,3,5,6-Tetracyan-1,4-benzoldimalonsäure-tetraäthylesters (12): 1.96 g einer 55proz. NaH-Mineralölsuspension entspr. 1.08 g (45 mmol) NaH wurden in 18 ml wasserfreiem HMPT suspendiert und unter Rühren 9 ml (45 mmol) Malonsäure-diäthylester zugegeben. Nach dem Abklingen der Wasserstoffentwicklung gab man eine Suspension von 1.85 g (7.5 mmol) **1a** in 10 ml wasserfreiem HMPT zu und rührte die rote Mischung 1 h bei 70°C. Nach dem Abkühlen wurde der teilweise feste Kolbeninhalt mit 300 ml Äther versetzt. Die abfiltrierten festen Reaktionsprodukte wurden in 1,2-Dimethoxyäthan aufgekocht und die heiß filtrierte Lösung 24 h auf –24°C gekühlt. Dabei fielen 2.6 g (64.5%) **12** aus, Zers.-P. oberhalb 300°C.

IR (KBr): 2900, 1690, 1310, 1205, 1075, 985, 797 cm⁻¹.

2,3,5,6-Tetracyan-1,4-benzoldimalonsäure-tetraäthylester (13): 0.1 g (0.19 mmol) **12** wurden in 50 ml Wasser gelöst und nach Zugabe von verd. Salzsäure die Mischung mehrere Male mit Äther extrahiert. Nach dem Abziehen des Äthers wurde der farblose kristalline Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.07 g (76%) vom Schmp. 170°C.

UV (Acetonitril): λ = 408 nm (ε = 200), 315 (2430), 305 (1960). – IR (KBr): 2980, 2750, 2730, 1375, 1335, 1280, 1255, 1185, 1035, 860 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): τ = 8.65 (t, CH₃), 5.62 (q, CH₂), 4.60 (s, CH).

C₂₄H₂₂N₄O₈ (494.5) Ber. C 58.30 H 4.59 N 11.33 O 25.89
Gef. C 58.2 H 4.5 N 11.1 O 26.3

Dinatriumsalz des 2,3,5,6-Tetracyan-1,4-benzoldimalononitrils (14): 3.49 g einer 55proz. NaH-Mineralölsuspension entspr. 1.92 g (80 mmol) NaH wurden bei 0°C in 25 ml wasserfreiem HMPT suspendiert und eine Lösung von 5.8 g (88 mmol) Malononitril in 16 ml wasserfreiem HMPT tropfenweise zugegeben. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung setzte man eine Lösung von 4.94 g (20 mmol) **1a** in 30 ml wasserfreiem HMPT zu und rührte 20 min bei 50°C. Nach dem Abkühlen wurde die dunkle Mischung zweimal mit Petroläther (60–70°C) digeriert. 10% wurden dann in heißem 1,2-Dimethoxyäthan gelöst und die Lösung mit dem gleichen Volumen Äther versetzt. In der Kälte fiel aus der Mischung das dunkelgrüne Dinatriumsalz **14** aus, das jedoch nur schwierig zu reinigen war.

Dipyridiniumsalz des 2,3,5,6-Tetracyan-1,4-benzoldimalononitrils (15): Die verbliebenen 90% des dunklen viskosen Rückstandes bei der Darstellung von **14** wurden in 200 ml Eiswasser eingerührt, das gleiche Volumen konz. Salzsäure zugegeben und dreimal mit Äther extrahiert. Die mit Magnesiumsulfat getrocknete Ätherlösung wurde dann mit 5 ml Pyridin versetzt, das ausgefallene Pyridiniumsalz abgesaugt und i. Vak. getrocknet. In einem Soxhlet-Extraktor wurde das Salz mit 200 ml wasserfreiem Acetonitril extrahiert und die Lösung für 24 h auf –24°C gekühlt. Dabei fiel **15** in Form metallisch glänzender grüner Nadeln aus, Ausb. 2.9 g (31%), Zers.-P. oberhalb 300°C.

UV (Acetonitril): λ = 710 nm (ε = 1700), 412 (18500). – IR (KJ): 3050, 2225, 2189, 2160, 1625, 1597, 1541, 1476, 1410, 1255, 740, 670 cm⁻¹.

[C₁₀H₁₂N₂][C₁₆N₈] (464.5) Ber. C 67.24 H 2.61 N 30.16 Gef. C 66.8 H 2.9 N 29.2

[514/75]