

Radikalische Additionen, V¹⁾**Addition von Brommalononitril an Alkine. Synthese und Struktur von (*E*)-3,4-Diphenyl-1,3,5-hexatrien-1,1,6,6-tetracarbonitril***Hagen Noerenberg, Hartmut Kratzin und Peter Boldt**

Lehrstuhl B für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig, und

William S. Sheldrick^{1a)}

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH,
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

Eingegangen am 1. Juli 1976

Brommalononitril reagiert mit Phenylacetylen unter Belichtung zu (*E*)-3,4-Diphenyl-1,3,5-hexatrien-1,1,6,6-tetracarbonitril (**4**). Die Strukturen von **4** und dem Bromderivat **4a** wurden durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt (**4**, $R = 0.087$; **4a**, $R = 0.057$). Das Triensystem ist in beiden Molekülen nicht eben, die Abweichung von der Koplanarität ist in **4** größer als in **4a**. Inter-molekulare Wechselwirkungen zwischen $C\equiv N$ -Gruppen in vier benachbarten Molekülen sind entscheidend für die hohe Symmetrie des Kristallgitters von **4**. – Bei der Darstellung von **4** auf anderem Wege zeigte sich, daß 4,5-Diphenyl-3,5-cyclohexadien-1,1,2,2-tetracarbonitril (**3**) in der Wärme wahrscheinlich rasche Valenzisomerisierung zu **4** gibt, während in anderen Fällen das Gleichgewicht der thermischen electrocyclischen Reaktion auf der Cyclohexadien-Seite liegt. Lichtinduzierte Reaktion von Brommalononitril mit 1-Hexin liefert die *E/Z*-Additionsprodukte im Verhältnis 2 : 1. Die Stereoselektivität der Additionsreaktion wird kinetisch kontrolliert.

Free Radical Additions, V¹⁾**Addition of Bromomalononitrile to Alkynes. Synthesis and Structure of (*E*)-3,4-Diphenyl-1,3,5-hexatriene-1,1,6,6-tetracarbonitrile**

Bromomalononitrile reacts with phenylacetylene under irradiation to yield (*E*)-3,4-diphenyl-1,3,5-hexatriene-1,1,6,6-tetracarbonitrile (**4**). The structures of **4** and the bromo derivative **4a** were confirmed by X-Ray analysis (**4**, $R = 0.087$; **4a**, $R = 0.057$). The triene system in both molecules is non-planar, larger deviations from planarity are observed in **4** relative to **4a**. Intermolecular interactions between $C\equiv N$ groups in four neighbouring molecules cause the unit-cell of **4** to display a high symmetry. – The preparation of **4** by an alternative route showed that 4,5-diphenyl-3,5-cyclohexadiene-1,1,2,2-tetracarbonitrile (**3**) probably undergoes rapid valence isomerization to **4** on heating whereas the equilibrium for the thermal electrocyclic reaction lies on the cyclohexadiene side in other cases. – Light induced reactions of bromomalononitrile with 1-hexine yield the *E/Z* addition products in the ratio 2 : 1. The stereoselectivity of the addition reaction is kinetically controlled.

¹⁾ IV. Mittel.: P. Boldt, L. Schulz, U. Klinsmann, H. Köster und W. Thielecke, Tetrahedron **26**, 3591 (1970). – ^{1a)} Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

ließen, da sich **4** bereits beim Chromatographieren zurückbildet. Bei **4** handelt es sich demnach um ein sehr stabiles System mit großer Bildungstendenz.

5 konnte schließlich durch Synthese ausgeschlossen werden: Diels-Alder-Reaktion von 2,3-Diphenyl-1,3-butadien mit Tetracyanethylen lieferte **1**, das durch Chloranlagerung (Brom reagiert nicht) in **2** übergeführt werden konnte. **2** lieferte beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt unter Chlorwasserstoffabspaltung **4**.

Durch diese Synthese war jedoch noch nicht Struktur **3** ausgeschlossen. Für die Hexatrienform sprach die relativ langwellige UV-Absorption. Die Ringöffnung **3** → **4** sollte thermisch symmetrie-erlaubt sein. Andererseits liegt das Gleichgewicht der thermischen electrocyclischen Reaktion im Hexatrien-Cyclohexadien-System nach unserer Kenntnis normalerweise ganz auf der Seite der Cyclohexadiene^{7, 8, 9}). Die Cyclohexadienbildung läuft dabei häufig bereits bei Raumtemperatur so rasch ab, daß das Hexatrien nicht isoliert werden kann. Lediglich *Huffmann* et al.⁸⁾ konnten in einem Fall die Hexatrienform bei höherer Temperatur nachweisen. Die Autoren führten das auf sterische Spannung im konjugaten Cyclohexadien zurück. Auch hier bildet sich bei Raumtemperatur das Cyclohexadien rasch zurück. Da auch für das früher beschriebene 1,3,5-Hexatrien-1,1,6,6-tetracarbonitril die offenkettige Form nicht bewiesen war⁵), schien es interessant, diese Frage durch eine Röntgenstrukturanalyse für **4** zu entscheiden und im Falle der offenkettigen Struktur zu klären, ob es sich um das *Z*- oder *E*-Isomere handelte; die glatte Synthese von **4** aus **2** legte zunächst die *Z*-Konfiguration nahe. Die Röntgenstrukturanalyse wurde zunächst an **4a** (**4a** konnte analog **4** durch Bestrahlung von 4-Bromphenylacetylen und Brommalononitril dargestellt werden), und schließlich an **4** selbst durchgeführt (s. u.) und damit die offenkettige *E*-Struktur bewiesen.

Dieses Ergebnis ist insofern interessant, als im Cycloheptatrien-Norcaradien-System die cyclische Dienstruktur **7** gerade durch zwei 7-ständige Cyangruppen stabilisiert wird¹⁰⁾.



Diese Tatsache wird durch die konjugative Wirkung der Nitrilgruppen in **7** gegenüber **6** erklärt⁷⁾. Der gleiche Effekt dürfte umgekehrt **4** gegenüber **3** stabilisieren. Auch in dem oben erwähnten, von *Huffmann* et al.⁸⁾ beschriebenen Beispiel stehen im offenkettigen Trien drei Nitrilgruppen in Konjugation zu einer Doppelbindung, in der cyclischen Dienform nur eine. Die *trans*-Anordnung in **4** macht zwar eine Cyclisierung unmöglich. Sie tritt jedoch auch nicht bei längerem Schmelzen von **4** ein (Schmp. 186°C), d. h. unter Bedingungen, unter denen *cis/trans*-Isomerisierung möglich sein sollte. — Leider gelang es bisher nicht, aus **2** Chlorwasserstoff unter Bedingungen abzuspalten, unter denen keine Ringöffnung zu **4** stattfindet.

⁷⁾ G. Maier, Valenzisomerisierungen, S. 102, Verlag Chemie, Weinheim 1972.

⁸⁾ K. R. Huffmann, M. Loy, W. A. Henderson jr. und E. F. Ullman, *J. Org. Chem.* **33**, 3469 (1968).

⁹⁾ E. N. Marvell, G. Caple, C. Delphey, J. Platt, N. Polston und J. Tashiro, *Tetrahedron* **29**, 3797 (1973).

¹⁰⁾ E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1454, 1458 (1967).

Nach sechsstündiger Bestrahlung (ca. 65proz. Umsatz) liegt nach dem $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befund nur noch **12** vor.

Das Dicyanmethylproton in **11** liefert ein Dublett bei $\delta = 4.65$ ppm ($J = 8$ Hz), das Vinylproton ein Dublett ($J = 8$ Hz) bei 6.0 ppm, Allyl-H-Kopplung konnte nicht beobachtet werden. In **12** liegen die entsprechenden Signale bei 4.85 und 5.85 ppm ($J = 8$ Hz); man findet eine Aufspaltung des Vinylprotonsignals durch *trans*-Allyl-H-Kopplung ($J = 1.2$ Hz).

Bei Versuchen, **11** oder **12** durch Kristallisation oder Säulenchromatographie rein zu erhalten, wurde Isomerisierung zu **13** beobachtet. Auch **13** ließ sich wegen großer Zersetzlichkeit nicht analysenrein erhalten, konnte aber anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums und durch hochauflösende Massenspektroskopie charakterisiert werden.

Das Verhältnis von **11/12** blieb konstant bei einer Variation der Alkin/Brommalononitril-Verhältnisse von 10:1 bis 1:10. Daraus läßt sich schließen¹⁾, daß die Stereoselektivität der Addition wie bei der Addition von Chloroform an Alkine¹³⁾ kinetisch kontrolliert wird und erst bei längerer Bestrahlungszeit durch Isomerisierung ausschließlich das thermodynamisch stabilere **12** gebildet wird. Auf die weitere Untersuchung der Addition von Brommalononitril an Alkylacetylene wurde in Anbetracht der Zersetzlichkeit der Reaktionsprodukte verzichtet.

Röntgenstrukturanalyse

4a kristallisierte aus Acetonitril monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit der Gitterkonstanten $a = 8.571$ (2), $b = 11.952$ (6), $c = 18.990$ (8) Å, $Z = 4$, $D_x = 1.67$ g cm $^{-3}$. **4** kristallisierte aus Essigester/Ethanol tetragonal in der Raumgruppe $I4$ mit den Gitterkonstanten $a = b = 28.370$ (5), $c = 5.597$ (1) Å, $Z = 8$, $D_x = 0.98$ g cm $^{-3}$. Die Intensitätsdaten wurden mit einem automatischen Syntex-Vierkreisdiffraktometer (Typ $P2_1$) in Θ - 2Θ -Betrieb gemessen unter Verwendung von monochromatischer Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å). Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisationsfaktoren, nicht aber für Absorptionseffekte [$\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 40.8$ cm $^{-1}$ für **4a**, = 0.3 cm $^{-1}$ für **4**] korrigiert. Nach der Datenreduktion resultierten 2627 symmetrieunabhängige Reflexe für **4a** mit $I \geq 2.5 \sigma(I)$ und 1371 Reflexe für **4** mit $I \geq 1.5 \sigma(I)$.

Die Struktur von **4a** wurde mit Hilfe von Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Die Verfeinerung der Atomparameter und der dazugehörigen anisotropen Temperaturfaktoren wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate (Block-Voll-Matrix) durchgeführt; hierbei wurde $\Sigma w\Delta^2$ minimalisiert. Die Lagen der 10 Wasserstoffatome konnten in einer letzten Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden und waren danach als freie Parameter zusammen mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren in die letzten Zyklen der Verfeinerung einbezogen. Nach Abschluß der Verfeinerung betrug $R = 0.057$, $R_w = [\Sigma w^{1/2}\Delta/\Sigma w^{1/2}F_o] = 0.056$ und $R_G = [\Sigma w\Delta^2/wF_o^2]^{1/2} = 0.067$ ($\Delta = F_o - F_c$).

Die Gewichte waren durch die Gleichung $w = k(\sigma^2(F_o) + gF_o^2)^{-1}$ gegeben; k und g wurden auf 1.8428 bzw. 0.001184 verfeinert. Komplexe Neutralatom-Formfaktoren wurden für die Nichtwasserstoffatome verwendet^{14, 15)}.

Die Struktur von **4** wurde durch nichtzentrosymmetrische direkte Methoden gelöst und zu $R = 0.087$, $R_w = 0.085$ und $R_G = 0.096$ verfeinert. Die berechneten Lagen der Phenylwasserstoffatome und die verfeinerten Lagen der restlichen Wasserstoffatome waren mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren in die letzten Zyklen einbezogen. Alle anderen Atome erhielten

¹³⁾ R. M. Kopchik und J. A. Kampmeier, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6733 (1968).

¹⁴⁾ D. T. Cromer und J. T. Waber, Acta Crystallogr. **18**, 104 (1965).

¹⁵⁾ D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).

Tab. 1. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) mit Standardabweichungen

$C_{22}H_{10}N_4Br_2(4a)$		$C_{22}H_{12}N_4(4)$		$C_{22}H_{10}N_4Br_2(4a)$		$C_{22}H_{12}N_4(4)$	
C(11) - C(12)	1.374(9)	1.311(14)	C(14) - C(3) - C(31)	119.4(5)	118.4(6)		
C(12) - C(13)	1.374(9)	1.367(12)	C(14) - C(3) - C(4)	121.8(5)	122.0(6)		
C(13) - C(14)	1.377(9)	1.394(11)	C(24) - C(4) - C(41)	118.1(5)	119.9(6)		
C(14) - C(15)	1.392(9)	1.409(10)	C(24) - C(4) - C(3)	118.5(5)	120.5(7)		
C(15) - C(16)	1.373(8)	1.394(13)	C(4) - C(3) - C(31)	118.7(5)	119.4(6)		
C(16) - C(11)	1.379(9)	1.415(17)	C(3) - C(4) - C(41)	123.2(5)	119.6(7)		
C(21) - C(22)	1.380(9)	1.358(14)	C(3) - C(31) - C(32)	127.9(5)	126.2(8)		
C(22) - C(23)	1.365(9)	1.411(11)	C(4) - C(41) - C(42)	127.9(5)	127.2(5)		
C(23) - C(24)	1.411(9)	1.394(10)	C(31) - C(32) - C(33)	127.9(5)	126.2(8)		
C(24) - C(25)	1.367(10)	1.409(11)	C(31) - C(32) - C(35)	119.5(5)	119.7(8)		
C(25) - C(26)	1.382(9)	1.375(11)	C(41) - C(42) - C(43)	127.5(6)	125.4(6)		
C(26) - C(21)	1.359(9)	1.423(13)	C(41) - C(42) - C(45)	120.2(6)	119.7(6)		
C(3) - C(14)	1.513(7)	1.473(9)	C(33) - C(32) - C(35)	112.5(5)	114.4(7)		
C(4) - C(24)	1.477(8)	1.473(9)	C(43) - C(42) - C(45)	112.1(6)	115.7(5)		
C(3) - C(31)	1.447(9)	1.456(10)	C(32) - C(33) - N(34)	175.3(3)	175.1(10)		
C(4) - C(41)	1.464(9)	1.445(10)	C(32) - C(35) - N(36)	148.7(9)	176.5(10)		
C(31) - C(32)	1.341(9)	1.342(11)	C(42) - C(43) - N(44)	171.7(7)	176.3(7)		
C(41) - C(42)	1.343(9)	1.341(9)	C(42) - C(45) - N(45)	174.2(7)	177.0(7)		
C(32) - C(33)	1.441(9)	1.474(13)					
C(33) - N(34)	1.130(8)	1.137(14)					
C(32) - C(35)	1.448(9)	1.432(11)					
C(35) - N(36)	1.146(10)	1.150(11)					
C(42) - C(43)	1.442(8)	1.445(9)					
C(42) - N(44)	1.140(8)	1.165(9)					
C(43) - C(45)	1.449(9)	1.435(9)					
C(45) - N(45)	1.131(8)	1.166(9)					
C(3) - C(4)	1.359(8)	1.381(9)					
C(11) - Br(1)	1.991(1)						
C(21) - Br(2)	1.993(6)						

C300/76 Tab.1

Tab. 2. Atomparameter und anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$)^{a)} für $C_{22}H_{10}Br_2N_4(4a)$

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Br(1)	1.1043(11)	0.3286(11)	0.0170(11)	49(1)	56(1)	29(1)	-1(1)	14(1)	-1(1)
Br(2)	0.4792(11)	0.1525(11)	0.6315(11)	55(1)	47(1)	27(1)	2(1)	14(1)	-2(1)
C(11)	1.0275(7)	0.3160(5)	0.1094(3)	30(3)	31(4)	29(3)	-7(3)	10(3)	-6(3)
C(12)	1.0544(9)	0.2204(6)	0.1479(4)	51(5)	34(4)	39(4)	-4(3)	20(3)	2(4)
C(13)	0.9992(9)	0.2125(6)	0.2147(4)	44(4)	25(4)	44(4)	10(3)	8(3)	4(3)
C(14)	0.9172(7)	0.2993(5)	0.2441(3)	26(4)	27(3)	29(3)	5(3)	8(3)	-4(3)
C(15)	0.8910(8)	0.3959(6)	0.2058(3)	40(4)	38(4)	35(4)	-3(3)	16(3)	6(3)
C(16)	0.9462(8)	0.4038(6)	0.1385(3)	42(4)	33(4)	32(4)	7(3)	4(3)	4(3)
C(21)	0.5578(8)	0.1815(5)	0.5402(3)	40(4)	36(4)	22(3)	-1(3)	0(3)	-6(3)
C(22)	0.5315(9)	0.2845(6)	0.5094(3)	61(5)	36(4)	33(4)	-8(3)	30(4)	0(4)
C(23)	0.5869(9)	0.3046(6)	0.4435(4)	52(5)	24(4)	38(4)	1(3)	5(3)	0(3)
C(24)	0.6682(7)	0.2208(5)	0.4068(3)	36(4)	38(4)	33(3)	-1(3)	11(3)	-5(3)
C(25)	0.6913(8)	0.1202(6)	0.4396(4)	37(4)	29(4)	37(4)	0(3)	2(3)	-1(3)
C(26)	0.6383(8)	0.0999(6)	0.5067(3)	42(4)	28(4)	24(3)	6(3)	5(3)	5(3)
C(3)	0.8578(7)	0.2922(5)	0.3186(3)	30(3)	29(3)	17(3)	2(2)	5(2)	0(3)
C(4)	0.7232(7)	0.2366(5)	0.3342(3)	36(4)	24(3)	28(3)	2(3)	18(3)	-2(3)
C(31)	0.9422(8)	0.3487(6)	0.3748(3)	42(4)	35(4)	29(3)	-2(3)	11(3)	-4(3)
C(32)	1.0811(7)	0.3999(5)	0.3717(3)	32(4)	33(4)	29(3)	-4(3)	0(3)	-2(3)
C(33)	1.1837(9)	0.4073(6)	0.3125(4)	42(4)	52(5)	56(5)	-1(4)	13(4)	-19(4)
N(34)	1.2718(8)	0.4159(7)	0.2692(4)	61(5)	102(6)	63(5)	-16(4)	23(4)	42(5)
C(35)	1.1469(9)	0.4514(7)	0.4345(4)	42(4)	58(5)	50(5)	-8(4)	15(4)	-7(4)
N(36)	1.1969(9)	0.4939(7)	0.4841(4)	72(6)	109(7)	69(5)	-31(5)	-4(4)	-21(5)
C(41)	0.6358(8)	0.1823(5)	0.2768(3)	35(4)	31(4)	30(3)	0(3)	8(3)	-4(3)
C(42)	0.4925(8)	0.1371(5)	0.2788(3)	38(4)	26(3)	29(3)	2(3)	8(3)	0(3)
C(43)	0.3839(8)	0.1410(5)	0.3359(3)	33(4)	30(4)	26(3)	-4(3)	1(3)	-2(3)
N(44)	0.1843(7)	0.1434(5)	0.3750(3)	44(4)	68(4)	41(3)	-3(3)	20(3)	-14(3)
C(45)	0.4272(8)	0.0814(6)	0.2173(4)	28(4)	37(4)	38(4)	-7(3)	7(3)	-2(3)
N(45)	0.3751(8)	0.0372(5)	0.1698(3)	59(4)	56(4)	41(4)	-12(3)	4(3)	-14(4)

^{a)} In der Form: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2/a^2 + U_{22}k^2/b^2 + U_{33}l^2/c^2 + 2U_{23}hkl/bc + 2U_{13}hlc/ac + 2U_{12}hka/ab)]$

C300/76 Tab.2

anisotrope Temperaturfaktoren. k und g wurden auf 1.4285 bzw. 0.002541 verfeinert. Die erhaltenen Atomparameter und Temperaturfaktoren von **4a** und **4** sind in Tab. 2 bzw. Tab. 3 und 4 zusammengestellt.

Tab. 3. Atomparameter und anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) (Formel wie in Tab. 2) für $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (**4**)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(11)	0.2762 (4)	-0.0102 (3)	0.5848 (22)	.75 (7)	62 (6)	113 (9)	-18 (7)	-39 (7)	8 (5)
C(12)	0.2352 (3)	-0.0243 (3)	0.6662 (19)	50 (5)	67 (5)	94 (8)	-11 (6)	-24 (6)	9 (4)
C(13)	0.2097 (3)	-0.0584 (3)	0.5520 (16)	42 (4)	58 (6)	64 (6)	-6 (5)	-12 (5)	16 (4)
C(14)	0.2258 (2)	-0.0797 (2)	0.3423 (15)	33 (4)	44 (4)	60 (5)	9 (4)	-5 (4)	15 (3)
C(15)	0.2697 (2)	-0.0647 (2)	0.2534 (18)	46 (4)	49 (4)	81 (6)	8 (5)	2 (5)	9 (4)
C(16)	0.2948 (3)	-0.0302 (3)	0.3732 (24)	53 (5)	56 (5)	144 (10)	14 (7)	-17 (7)	-5 (5)
C(21)	0.0787 (3)	-0.2324 (3)	-0.1189 (19)	58 (6)	65 (6)	-74 (7)	17 (5)	0 (5)	0 (4)
C(22)	0.1031 (3)	-0.2366 (3)	0.0887 (19)	65 (5)	45 (5)	80 (7)	-6 (5)	7 (6)	3 (4)
C(23)	0.1283 (2)	-0.1979 (3)	0.1822 (14)	42 (4)	65 (5)	42 (5)	-2 (4)	4 (4)	13 (4)
C(24)	0.1277 (2)	-0.1549 (2)	0.0614 (15)	42 (4)	37 (4)	54 (5)	7 (4)	3 (4)	13 (3)
C(25)	0.1008 (2)	-0.1507 (3)	-0.1495 (14)	53 (4)	49 (4)	47 (5)	-10 (4)	-8 (4)	6 (4)
C(26)	0.0768 (3)	-0.1884 (3)	-0.2405 (18)	52 (5)	87 (6)	58 (6)	-28 (6)	-3 (5)	8 (4)
C(3)	0.2002 (2)	-0.1180 (2)	0.2212 (14)	41 (4)	41 (4)	52 (5)	-6 (4)	2 (4)	11 (3)
C(4)	0.1531 (2)	-0.1142 (2)	0.1614 (13)	39 (4)	44 (4)	46 (5)	0 (4)	0 (4)	8 (3)
C(31)	0.2256 (3)	-0.1611 (3)	0.1633 (17)	38 (4)	51 (5)	46 (5)	-12 (4)	5 (4)	5 (4)
C(32)	0.2623 (2)	-0.1791 (2)	0.2843 (16)	42 (4)	40 (4)	58 (6)	5 (4)	7 (5)	9 (3)
C(33)	0.2801 (3)	-0.1617 (3)	0.3072 (19)	66 (6)	58 (7)	61 (7)	6 (5)	8 (5)	25 (5)
N(34)	0.2961 (3)	-0.1498 (3)	0.6826 (18)	98 (6)	94 (6)	74 (6)	-9 (5)	30 (6)	22 (5)
C(35)	0.2834 (3)	-0.2223 (3)	0.2063 (17)	46 (4)	62 (5)	63 (6)	0 (5)	-14 (5)	12 (4)
N(36)	0.3000 (2)	-0.2579 (3)	0.1550 (16)	75 (5)	66 (5)	107 (7)	-17 (5)	-14 (5)	33 (4)
C(41)	0.1290 (2)	-0.0696 (3)	0.1896 (14)	36 (4)	44 (4)	51 (5)	-3 (4)	-8 (4)	1 (4)
C(42)	0.0828 (2)	-0.0620 (2)	0.2206 (14)	41 (4)	34 (4)	39 (5)	0 (4)	-4 (4)	1 (3)
C(43)	0.0477 (2)	-0.0987 (2)	0.2427 (15)	39 (4)	33 (4)	54 (5)	14 (4)	9 (4)	4 (3)
N(44)	0.0189 (2)	-0.1253 (2)	0.2637 (14)	59 (4)	41 (4)	81 (5)	7 (4)	19 (4)	-7 (3)
C(45)	0.0656 (2)	-0.0146 (3)	0.2433 (15)	32 (4)	55 (5)	43 (5)	9 (5)	-2 (4)	-5 (4)
N(46)	0.0532 (2)	-0.0245 (2)	0.2555 (13)	50 (3)	42 (3)	61 (4)	5 (4)	10 (4)	6 (3)

C 300/76 Tab. 3

Tab. 4. Wasserstoffatomparameter und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Br}_2$ (**4a**)

Atom	x/a	y/b	z/c	U
H(121)	1.1006 (78)	0.1696 (53)	0.1264 (36)	39 (10)
H(131)	1.0256 (83)	0.1619 (56)	0.2405 (36)	39 (10)
H(151)	0.8322 (74)	0.4609 (56)	0.2274 (32)	39 (10)
H(161)	0.9311 (77)	0.4619 (58)	0.1111 (34)	39 (10)
H(221)	0.4688 (74)	0.3313 (51)	0.5319 (34)	34 (10)
H(231)	0.5505 (77)	0.3575 (52)	0.4217 (33)	34 (10)
H(251)	0.7357 (72)	0.0619 (57)	0.4171 (32)	34 (10)
H(261)	0.6561 (77)	0.4647 (52)	0.0240 (35)	34 (10)
H(311)	0.9130 (83)	0.3428 (56)	0.3428 (56)	46 (15)
H(411)	0.6905 (78)	0.1684 (54)	0.2352 (36)	46 (15)

Diskussion

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen bestätigen die offenkettigen *E*-Strukturen für **4a** und **4**. Aus Tab. 1 wird deutlich, daß Bindungslängen und Bindungswinkel beider Moleküle nur geringfügig und nicht signifikant von einander abweichen. Durch Berechnungen der Molekülebene durch C(32), C(31), C(3), C(4), C(41), C(42) wurde nachgewiesen, daß das Triensystem in beiden Molekülen nicht eben ist. Allerdings sind die Abweichungen von der Koplanarität für **4a** viel geringer als für **4**:

4a: C(32) 0.056, C(31) 0.061, C(3) 0.017, C(4) -0.080, C(41) -0.078, C(42) 0.025 Å
4: C(32) 0.315, C(31) -0.264, C(3) -0.027, C(4) -0.162, C(41) -0.101, C(42) 0.239 Å

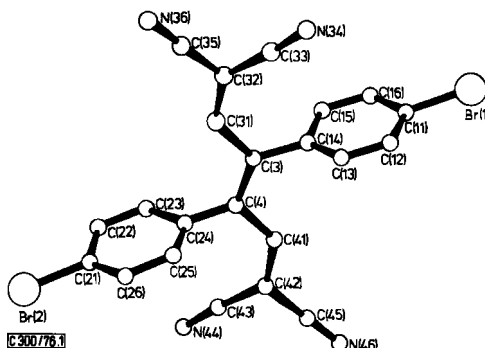


Abb.: Perspektivische Darstellung der Struktur von $C_{22}H_{10}Br_2N_4$ (**4a**).
 Ein äquivalentes Numerierungssystem wurde für **4** verwendet

Die Phenylringe stehen fast senkrecht zur Molekülebene in **4a** mit Torsionswinkeln von 81.5 bzw. 79.5°. In **4** werden Torsionswinkel von 53.2 bzw. 55.3° beobachtet. Offensichtlich ist, daß die Bromatome in **4a** nicht nur die Ausbildung des Kristallgitters, sondern auch die Konformation des einzelnen Moleküls beeinflussen. Die Bromatome Br(1) und Br(2) befinden sich 3.80 bzw. 3.73 Å über der Mitte des Phenylrings der jeweiligen benachbarten Moleküle, wobei die Abstände zu den einzelnen C-Atomen ähnlich sind:

Br(1)...	C(21)	3.91,	...	C(22)	3.91,	...	C(24)	4.29
	...	C(25)	3.86,	...	C(26)	4.09 Å	(x, 0.5 - y, 0.5 + z)	
Br(2)...	C(11)	3.91,	...	C(12)	3.96,	...	C(14)	4.33,
	...	C(15)	3.82,	...	C(16)	4.06 Å	(x, 0.5 - y, 0.5 + z)	

$C \equiv N-C \equiv N$ -Wechselwirkungen zwischen vier benachbarten Molekülen $C(33) \cdots N(36)$ 3.33, $N(34) \cdots N(36)$ 3.78 Å sind offenbar entscheidend für die hohe Symmetrie des Kristallgitters von **4**. Diese Vierergruppen zeigen eine S_4 -Symmetrie.

Diese Arbeit wurde durch Forschungsmittel der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, des *Fonds der Chemischen Industrie* und des *Landes Niedersachsen* unterstützt. Frau G. Bonneberg und Frau A. Borkenstein danken wir für experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

(*E*)-3,4-Diphenyl-1,3,5-hexatrien-1,1,6,6-tetracarbonitril (**4**): Eine Lösung von 145 g (1.0 mol) Brommalononitril und 102 g (1.0 mol) Phenylacetylen in 200 ml Methylenechlorid (mit Molekularsieb, 4 Å, getrocknet) bestrahlte man unter Stickstoff 24 h mit einer filterlosen Quecksilberhochdrucklampe (Quarzlampengesellschaft Hanau, Brenner Q 81-PL 327). Dabei entwickelte sich Bromwasserstoff. Der Abstand der Lampe wurde so gewählt, daß die Temp. des Reaktionsgemisches nicht über 38°C stieg. Nach Waschen mit wäbr. Schwefeldioxidlösung und Wasser, Trocknen, Abziehen des Lösungsmittels und wiederholtem Umkristallisieren aus Ethanol oder Essigester Ausb. 200 g (60%), Schmp. 186°C. DC: Cyclohexan/1,2-Dimethoxyethan (5:3) R_F 0.54.

– IR (KBr): 3060, 3022 (CH), 2230 (CN), 1580 cm^{-1} (C=C). – UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 398 (18400), 327 (16200), 230 (13250), 206 nm (18400). – ^{13}C -NMR (Acetonitril, 22.63 MHz, C_6F_6 interner Standard): δ = 167.2 (CN), 155.8 (C-aromat., quartär), 143.8 (C-Alken, tertiär), 141.3 (C-aromat., tertiär), 140.2 (C-aromat., tertiär), 138.9 (C-aromat., tertiär), 99.8, 78.9 ppm (2C-Alken, quartär). – MS (70 eV): m/e = 332 (100%, M^+), 304 (38%, $\text{M}^+ - \text{HCN}$), 278 (24%), 254 (58%), 240 (48%). – Analyse nach Sublimation bei 150°C i. Hochvak.

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (332.4) Ber. C 79.50 H 3.64 N 16.86 Gef. C 79.10 H 3.40 N 16.77

(*E*)-3,4-Bis(4-bromphenyl)-1,3,5-hexatrien-1,1,6,6-tetracarbonitril (**4a**): Darstellung aus 4-Bromphenylacetylen (0.10 mol) und Brommalononitril (0.10 mol) wie vorstehend. Ausb. 80%, nach Umkristallisieren aus Acetonitril Schmp. 330°C. DC: Cyclohexan/1,2-Dimethoxyethan (5:3) R_F 0.51. – IR (KBr): 3055, 3020 (CH), 2230 (CN), 1580, 1590 cm^{-1} (C=C). – UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 404 (21750), 328 (22200), 278 (15700), 236 (24600), 205 nm (30700). – Analyse nach Sublimation bei 190°C i. Hochvak.

$\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_4$ (490.2) Ber. C 53.90 H 2.06 Br 32.61 N 11.43
Gef. C 53.98 H 2.11 Br 32.70 N 11.55

Umsetzung von Phenylacetylen mit Brommalononitril in Gegenwart von Säure- und Radikalfängern: Man rührte Lösungen von je 10 mmol Phenylacetylen und Brommalononitril in 10 ml Methylencchlorid unter Stickstoff 24 h a) unter Zusatz von 20 mg 2,5-Di-*tert*-butylbrenzcatechin im Dunkeln, b) unter Zusatz von 10 mmol Isobutylenoxid und c) ohne Zusätze im Tageslicht. Aus Reaktionsgemisch c) konnte **4** (1.0 mmol) isoliert werden. In den Ansätzen a) und b) konnte dünnschichtchromatographisch kein **4** nachgewiesen werden.

Reduktion von **4**

a) Man schüttelte eine Lösung von 11.06 g (33 mmol) **4** in 80 ml absol. Ethanol mit 1.75 g Palladium/Kohle (10% Pd) unter Wasserstoff bei Normaldruck. Nach Aufnahme von 1.1 mol Wasserstoff (1 h) kristallisierte man den Abdampfrückstand des Filtrats aus Acetonitril um und erhielt 11 g (99%) einer blaßgelben Substanz vom Schmp. 219°C. Im DC (Kieselgel, Cyclohexan/1,2-Dimethoxyethan, 5:3) bildete sich Ausgangsprodukt zurück, außerdem waren zwei farblose, fluoreszenzlöschende Flecken mit etwas größerem R_F -Wert zu erkennen.

b) Eine Suspension von 3.32 g (0.10 mol) **4** in 100 ml gesättigter ethanol. Salzsäure versetzte man unter Rühren bis zur Entfärbung mit Zinkpulver und dampfte i. Vak. zur Trockne. Der Abdampfrückstand des mit Wasser gewaschenen und getrockneten Chloroformextraktes gab nach Umkristallisieren aus Acetonitril 1.65 g (49%) des gleichen Produktes wie unter a). – IR (KBr): 2220 cm^{-1} (CN). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 3.2 (mc, 1H), 7.3 ppm (mc 6H). – MS (70 eV): m/e = 334 (15%, M^+), 269 (100%), 191 (36%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (334.3) Ber. C 79.02 H 4.22 N 16.77 Gef. C 79.08 H 4.33 N 16.72

*Oxidation von **4**:* 1.66 g (5.0 mmol) **4** wurden mit 4.0 g (20 mmol) Kaliumpermanganat oxidiert¹⁶⁾. Als einziges Produkt konnten 1.2 g (10 mmol) Benzoesäure (Schmp., IR-Spektrum) isoliert werden.

4,5-Diphenyl-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonitril (**1**): Man erhitzte 2.36 g (12 mmol) 2,3-Diphenyl-1,3-butadien und 1.3 g (10 mmol) Tetracyanethylen in 100 ml Tetrahydrofuran 16 h zum Sieden. Die nach dem Erkalten und 2 d Stehenlassen ausgefallene kristallisierte farblose Substanz filtrierte man aus Benzol/Chloroform (1:1) über eine Säule mit Kieselgel. Der Abdampfrückstand des Filtrats lieferte nach Umkristallisieren aus Ethanol 3.1 g (94%, bezogen auf Tetracyanethylen) **1**, Zers.-P. 90°C. – IR (KBr): 2250 cm^{-1} (CN). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 3.50

¹⁶⁾ Nach B. B. Corson und R. W. Stoughton, J. Am. Chem. Soc. 50, 2825 (1928).

(s, CH₂), 7.2 ppm (mc, 5H-aromat.). — MS (70 eV): *m/e* = 334 (100%, M⁺), 206 (70%, M⁺ - C₂(CN)₄), 205 (55%, M⁺ - C₂H(CN)₄), 191 (94%).

C₂₂H₁₄N₄ (334.4) Ber. C 79.02 H 4.22 N 16.77 Gef. C 78.97 H 4.29 N 16.75

4,5-Dichlor-4,5-diphenyl-1,1,2,2-cyclohexantetracarboxylnitril (2): Man leitete durch eine Suspension von 1.5 g (3.7 mmol) 1 in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff in einem Quarzkolben trockenes Chlor und bestrahlte aus ca. 10 cm Entfernung mit einem Quarzbrenner (Hanau Q 81). Nach etwa 1 h hatte sich eine trübe Lösung gebildet und nach einer weiteren Stunde ein farblosler Niederschlag, der nach Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus wenig Aceton 0.81 g (63%) 2 vom Zers.-P. 240°C lieferte. — IR (KBr): 2245 cm⁻¹ (CN). — MS (70 eV): *m/e* = 404/406/408 (3%, M⁺), 369/371 (61%, M⁺ - Cl), 334 (34%, M⁺ - 2Cl), 138/140 (100%).

C₂₂H₁₄Cl₂N₄ (405.4) Ber. C 65.19 H 3.48 Cl 17.49 N 13.80
Gef. C 65.12 H 3.50 Cl 17.41 N 13.83

4 aus 2: Man erhitzte 1.0 g (2.3 mmol) 2 5 min auf 260°C und chromatographierte aus Petroläther/Aceton (9:1) an Kieselgel. Der Eindampfrückstand des Eluats der gelben Zone bestand aus 0.12 g (15%) 4.

Addition von Brommalononitril an 1-Hexin: Man bestrahlte eine Lösung von 8.7 g (60 mmol) Brommalononitril in 4.1 g (50 mmol) 1-Hexin und 40 ml Methylenchlorid (beide Flüssigkeiten über Molekularsieb getrocknet) unter Stickstoff, wie für Phenylacetylen beschrieben. Nach a) 4 h und b) 6 h Bestrahlung wurde das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemp. abgezogen, und die Reaktionsgemische wurden ohne weitere Aufarbeitung vermessen.

a) (Z/E)-3-Brom-2-hepten-1,1-dicarbonitril (11/12). — IR (Film): 2260 (CN), 2280 cm⁻¹ (CN).

b) (E)-3-Brom-2-hepten-1,1-dicarbonitril (12). — IR (Film): 2260 cm⁻¹ (CN). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.90 (t, J = 6 Hz, CH₃), 1.4 (mc), 2.50 (AB₂X, J_{AB} = 7, J_{AX} = 1.2 Hz, CH₂), 4.85 (d, J = 8 Hz, CH, H/D-Austausch), 5.85 ppm (ABX₂, J_{AB} = 8, J_{AX} = 1.2 Hz, nach H/D-Austausch nur noch AX₂-Aufspaltung). — MS (70 eV): *m/e* = 226/228 (34%, M⁺), 147 (67%, M⁺ - Br), 146 (100%, M⁺ - HBr), 118 (41%, M⁺ - HBr, - CNH₂). Das 11/12-Verhältnis bei vierstündiger Bestrahlung wurde anhand der Intensitäten der Dicyanmethylprotonen bei δ = 4.65 und 4.90 ppm bestimmt. Es betrug 1:2, auch wenn man folgende 1-Hexin/Brommalononitril-Mengen 4 h bestrahlte: 4.1 g/1.45 g; 4.1 g/0.725 g; 0.49 g/8.7 g.

3-Brom-1-hepten-1,1-dicarbonitril (13): Das nach vierstündiger Bestrahlung von 1-Hexin und Brommalononitril nach Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Gemisch von 11 und 12 chromatographierte man aus Petroläther (Sdp. 60–80°C)/Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (8:2:1) an einer Quarzsäule mit Kieselgel (Woelm, Aktivität III, mit Fluoreszenzindikator 254 nm). Das Eluat der fluoreszenzlöschenden Zone lieferte nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bei Raumtemp. 13 als farbloses Öl, das sich am Licht schnell gelb färbte. Versuche, das Öl i. Hochvak. zu destillieren, führten zu Zers. — IR (Film): 2235 (CN), 1610 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95, 1.4, 2.0 (mc, 9H), 4.81 (AX₂Y, J_{AX} = 6, J_{AY} = 12 Hz, CH), 7.32 ppm (d, J = 12 Hz, CH-Alken). — MS (70 eV): *m/e* = 226/228 (0%, M⁺), 172/174 (58%, M⁺ - C₄H₆), 147 (100%, M⁺ - Br), 119 (58%, M⁺ - Br, - CN, - CNH₂), 105 (62%), 55 (77%, C₄H₇⁺), 41 (98%, C₃H₅⁺).

C₉H₁₁BrN₂ Ber. 226.0106, 228.0086 Gef. 226.0098, 228.0071