

Synthese von 2,3,4,5,6,7-Hexachlor-8,8-dicyanheptafulven

Alfred Roedig* und Manfred Förseh

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 21. Februar 1978

Synthesis of 2,3,4,5,6,7-Hexachloro-8,8-dicyanoheptafulvene

On melting **1** with malononitrile and AlCl_3 at 150°C **2** is formed which rearranges thermally or photochemically into the title compound **4**. The structure of **4** is confirmed by its analogous synthesis from **3** as well as from spectroscopic data.

Frühere Untersuchungen über die Thermolyse von hochhalogenierten 4-Methylenbicyclo-[3.2.0]hepta-2,6-dienen, die immerhin Temperaturen von 340 – 460°C erfordert, haben ergeben, daß die dabei primär gebildeten Heptafulvene nur dann isolierbar sind, wenn sie auch an C-8 halogensubstituiert sind¹⁾. Andernfalls lassen sich nur noch die thermodynamisch stabileren Styrole und andere Folgeprodukte in den Pyrolysaten nachweisen²⁾. Daß Cyangruppen an C-8 wesentlich zur Stabilisierung des Heptafulvensystems beitragen, ist bekannt³⁾. Insofern sollte also **4** noch stabiler sein als Perchlorheptafulven, das sich unter den Thermolysebedingungen ziemlich rasch zu Perchlorbenzocyclobuten und Perchlorstyrol aromatisiert¹⁾.

Die Synthese des Bicyclus **2**, aus dessen Valenzisomerisierung **4** hervorgehen sollte, gelingt überraschend gut in der Schmelze von **1** mit Malononitril und AlCl_3 im Molverhältnis 1:1:2 bei 150°C . Im UV-Spektrum von **2** ist die für diesen Verbindungstyp charakteristische starke Bande, die bei dem Perchloranalogen bei 290 nm auftritt¹⁾, infolge der Cyansubstitution nach längeren Wellen verlagert [306 nm ($\lg \epsilon = 4.25$) mit Schultern bei 299 (4.25) und 330 (4.05)]. Wie erwartet konnte das Heptafulven **4** nach kurzem Erhitzen von **2** auf 450°C isoliert werden. Die Ausbeute war allerdings wegen weitgehender Zersetzung mäßig (19%). Wesentlich besser ist **4** aus **2** durch längere Bestrahlung mit UV-Licht in Methylenchlorid erhältlich (32%). Dies ist insofern bemerkenswert, als das weniger stabile Perchlorheptafulven nicht nur thermisch, sondern auch photochemisch weiter zu Perchlorbenzocyclobuten umgelagert wird¹⁾. **4** bleibt unter den gleichen Bedingungen völlig unverändert.

Die Bildung von **2** aus **1** ist wahrscheinlich durch einen nucleophilen Angriff der tautomeren Keteniminform des Malononitrils⁴⁾ auf das aus **1** durch Chlorid-Abstraktion von C-4 gebildete Allyl-Kation zu erklären. Diese Reaktion muß noch schneller sein als die unter den gleichen Bedingungen (2 mol AlCl_3 , 150°C) rasch eintretende Umlagerung des Allyl-Kations in das stabilere Tropylium-Ion, aus dem **3** gut erhältlich ist⁵⁾, wenn kein Malononitril zugegen ist. Mit Malono-

¹⁾ A. Roedig, M. Förseh, B. Haveaux und D. Scheutzw, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2613; A. Roedig und M. Förseh, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

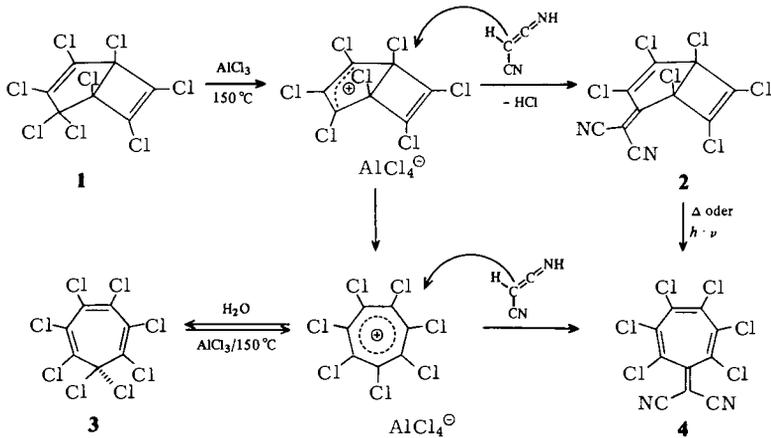
²⁾ A. Roedig und M. Förseh, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

³⁾ M. Yamakawa, H. Watanabe, T. Mukai, T. Nozoe und M. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5665 (1960); T. Nozoe, T. Mukai, K. Osaka und N. Shishido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **34**, 1384 (1961).

⁴⁾ N-Substituierte Ketenimine werden durch Cyangruppen stark stabilisiert, J. P. Fleury und B. Libis, *C. R. Acad. Sci.* **256**, 2419 (1963); S. Trofimenko, *J. Org. Chem.* **28**, 217, 2755 (1963).

⁵⁾ R. West und K. Kusuda, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7354 (1968); K. Kusuda, R. West und V. N. Mallikarjuna Rao, *ebenda* **93**, 3627 (1971).

nitril liefert das aus **3** in der AlCl_3 -Schmelze erzeugte Tropylium-Ion direkt **4** in geringer Ausbeute (17%), wie wir feststellten. Dieses Reaktionsverhalten ist naheliegend, da sich Alkoxytropyliumsalze mit Malononitril, wenn auch unter anderen Bedingungen, nämlich in Gegenwart von Triethylamin, glatt zu 8,8-Dicyanheptafulven umsetzen⁶⁾.



Das IR-Spektrum (in KBr) von **4** zeigt neben der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung bei 2225 cm^{-1} drei charakteristische Banden im $\text{C}=\text{C}$ -Bereich (1600 , 1560 und 1542 cm^{-1}), die etwas verschoben auch im Spektrum des Perchlorheptafulvens¹⁾ auftreten. Das Elektronenspektrum (in n-Heptan) von **4** weist 3 Maxima auf, λ_{max} 232 nm ($\lg \epsilon = 4.31$), 280 (4.19) und 400 (3.42), deren langsamer Abfall über 450 (2.4) für die intensiv gelbe Farbe verantwortlich ist. Es ist weder vergleichbar mit dem des orangefarbenen 8,8-Dicyanheptafulvens⁷⁾, noch mit dem des farblosen Perchlorheptafulvens¹⁾. Anscheinend ist bei **4**, in dem die Cyangruppen die negative Partialladung an C-8 stabilisieren können, der dipolaren Grenzstruktur im Gegensatz zu dem Perchloranalogon doch ein gewisser Resonanzbeitrag zuzumessen, so daß der Siebenring sich trotz Chlorsubstitution mehr der Planarität nähert.

Auf eine wesentlich stärkere Polarisierung weist auch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** hin, dessen Signale viel breiter gestreut sind als bei Heptafulven selbst⁸⁾. Während bei Perchlorheptafulven sämtliche Absorptionen in dem engen Bereich von 57.9 bis 65.9 (in $\text{CS}_2 \delta = 0$) liegen¹⁾, zeigt **4** zwei schwächere Signale bei $\delta = 8.5$ (C-1) bzw. 90.3 (C-8) und vier stärkere Signale, von denen das bei 73.5 den C-Atomen der Cyangruppen zukommt⁹⁾ und die weiteren bei 42.2, 42.6 und 55.3 den übrigen Ring-C-Atomen.

Chemisch ist **4** in ähnlicher Weise indifferent wie Perchlorheptafulven. Es wird von rauchender Salpetersäure bei Raumtemperatur nicht verändert und ist stabil gegen heiße konz. Schwefelsäure und Natronlauge. Von 20proz. Oleum wird es bei $80 - 100^\circ\text{C}$ vollständig zersetzt.

Wir danken dem *Fonds der Chemie* für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

⁶⁾ K. Hafner, H. W. Riedel und M. Danielisz, *Angew. Chem.* **75**, 344 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 215 (1963); E. Haug und B. Föhlisch, *Chem. Ber.* **104**, 2670 (1971).

⁷⁾ Ch. Jutz, *Chem. Ber.* **97**, 2050 (1964).

⁸⁾ R. Hollenstein, A. Moser, M. Neuenschwander und W. v. Philipsborn, *Angew. Chem.* **86**, 595 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 551 (1969).

⁹⁾ ^{13}C -NMR-Spectroscopy, *Monographs in Modern Chemistry*, Bd. V, S. 74, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

Experimenteller Teil

Aufnahme der Spektren: UV mit dem Beckman Gerät DB-GT, IR mit dem Perkin-Elmer Gerät 157 G und ^{13}C -NMR mit dem Bruker HFX-90 Gerät.

(1,3,4,5,6,7-Hexachlorbicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-2-yliden)propandinitril (**2**): 3.0 g (8.2 mmol) **1**¹⁰⁾ werden mit 0.50 g (8.2 mmol) Malononitril und 2.2 g (16.4 mmol) wasserfreiem AlCl_3 gut vermisch und 8 min unter N_2 auf 150°C erhitzt. Man verrührt die erkaltete Mischung mit Eis/Wasser, gibt etwas 2 N HCl hinzu und ethert aus. Die über Calciumchlorid getrocknete Etherlösung hinterläßt beim Eindampfen i. Vak. eine schwarzbraune Masse, die mit Aktivkohle 2 h in Benzin ($90-110^\circ\text{C}$) zum Sieden erhitzt wird. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich blaßgelbe Kristalle ab. Reinausb. 1.35 g (45%) mit Schmp. 136°C (aus Eisessig). — IR (KBr): 2235 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1624, 1588, 1532 ($\text{C}=\text{C}$), 1162, 1132 cm^{-1} ($\text{C}-\text{C}$). — UV (n-Heptan): λ_{max} 210 nm ($\lg \epsilon = 4.06$), 306 (4.25) mit Schulter 299 (4.25) und 330 (4.05). — MS (70 eV): $m/e = 358$ (M^+ , bez. auf ^{35}Cl).

$\text{C}_{10}\text{Cl}_6\text{N}_2$ (360.8) Ber. C 33.29 H 0.00 Cl 58.95 N 7.76
Gef. C 33.44 H 0.17 Cl 59.60 N 7.90

(2,3,4,5,6,7-Hexachlor-2,4,6-cycloheptatrien-1-yliden)propandinitril (2,3,4,5,6,7-Hexachlor-8,8-dicyanheptafulven) (**4**).

a) Aus **2** durch Thermolyse: Beschreibung der Apparatur und Arbeitsweise siehe Lit.¹⁾ Ansatz 1.1 g (3.0 mmol) **2**, Temp. $450^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Kontaktzeit 1–2 s. Das ölige braune Produkt wird 1 h mit Aktivkohle in Benzin ($90-110^\circ\text{C}$) zum Sieden erhitzt. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich beim Abkühlen 210 mg (19%) intensiv gelbe Kristalle mit Schmp. 168°C (aus Eisessig) ab. — MS (70 eV): $m/e = 358$ (M^+ , bez. auf ^{35}Cl).

$\text{C}_{10}\text{Cl}_6\text{N}_2$ (360.8) Ber. C 33.29 H 0.00 Cl 58.95 N 7.76
Gef. C 33.48 H 0.16 Cl 59.24 N 7.70

b) Aus **2** durch Photolyse: 2.0 g (5.5 mmol) **2** in 300 ml trockenem Methylenchlorid werden gut mit trockenem N_2 durchgespült und 24 h mit einer wassergekühlten Quarztauchlampe (Hochdruckbrenner der Fa. Heraeus, Hanau, 310 Watt) bestrahlt. Die gelbe Lösung wird i. Vak. eingedampft und das zurückbleibende Öl 1 h in Benzin ($90-110^\circ\text{C}$) zum Sieden erhitzt. Isolierung wie zuvor. Reinausb. 640 mg (32%) gelbe Kristalle mit Schmp. 168°C (aus Eisessig).

c) Aus **3** mit Malononitril: 3.0 g (8.2 mmol) **3**⁵⁾, 0.5 g (8.2 mmol) Malononitril und 2.2 g (16.4 mmol) wasserfreies AlCl_3 werden gut vermisch unter N_2 3 min auf 170°C erhitzt. Aufarbeitung wie für **2** angegeben. Das anfallende schwarze Öl wird 1 h in Benzin ($90-110^\circ\text{C}$) mit Aktivkohle zum Sieden erhitzt. Ausb. 0.50 g (17%) gelbe Kristalle mit Schmp. 168°C (aus Eisessig).

¹⁰⁾ A. Roedig und L. Hörnig, Liebigs Ann. Chem. **598**, 208 (1956).