

Synthese von 2,5-Diazido-3,6-dicyan- und 2,6-Diazido-3,5-dicyan-1,4-benzochinon zur Darstellung von Dicyanketen

Richard Neidlein* und Rolf Leidholdt

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

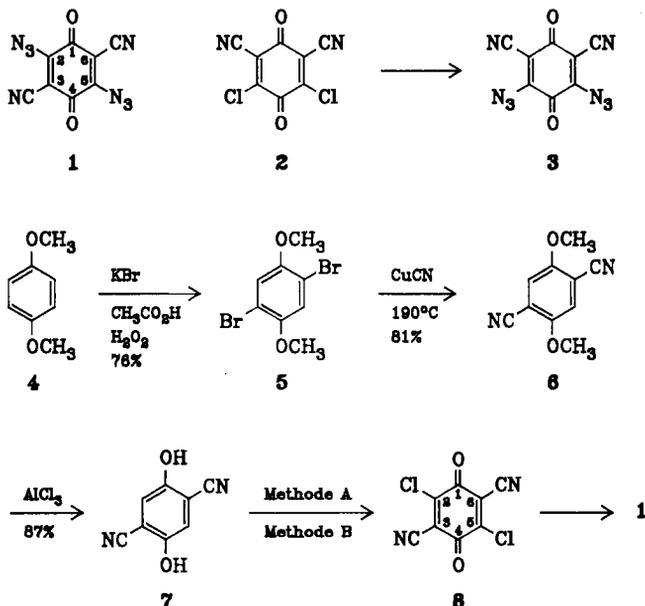
Eingegangen am 1. August 1985

Es wird über zwei wenigstufige Synthesen von 2,5-Diazido-3,6-dicyan- (1) und 2,6-Diazido-3,5-dicyan-1,4-benzochinon (3) als Ausgangssubstanzen zur Darstellung von Dicyanketen in situ berichtet; darüber hinaus werden die Verbindungen 14, 15 und 16a, b dargestellt.

Syntheses of 2,5-Diazido-3,6-dicyano- and 2,6-Diazido-3,5-dicyano-1,4-benzoquinone for the Preparation of Dicyanoketene

Two short syntheses of 2,5-diazido-3,6-dicyano- (1) and 2,6-diazido-3,5-dicyano-1,4-benzoquinone (3) as starting materials for the preparation of dicyanoketene in situ are reported; beyond that the compounds 14, 15, and 16a, b are synthesized.

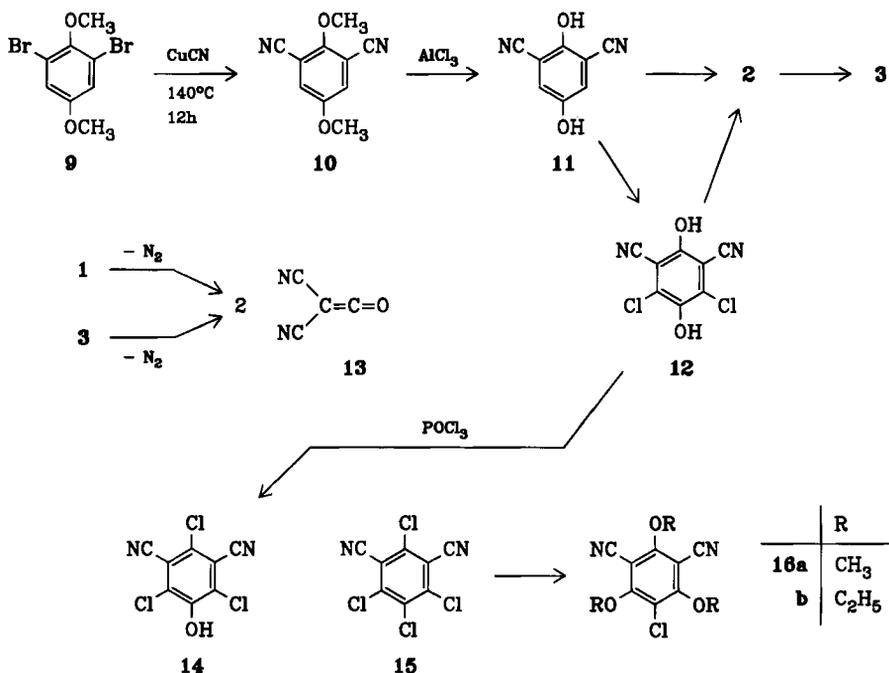
Kürzlich berichteten wir über die thermolytische Darstellung und das Reaktionsverhalten von Dicyanketen^{1–4)} (13) im Zusammenhang mit der Olefinierung von polaren Carbonylgruppen zu Dicyanfulvenen, wobei das als Ausgangsverbin-



dung zu **13** erforderliche 2,5-Diazo-3,6-dicyan-1,4-benzochinon (**1**) in einer elfstufigen Synthese dargestellt wurde. Daher bemühten wir uns um möglichst wenigstufige Synthesewege zu **1** und darüber hinaus zum bisher unbekanntem 2,6-Diazo-3,5-dicyan-1,4-benzochinon (**3**); **3** sollte aus der ebenfalls bisher nicht beschriebenen Vorstufe 2,6-Dichlor-3,5-dicyan-1,4-benzochinon (**2**) zugänglich sein. Seit den Arbeiten von *Weyler jr.*⁵ sind substituierte Monocyanketene gut zugänglich.

1,4-Dimethoxybenzol (**4**) haben wir nach *Jurd*⁶ zu 1,4-Dibrom-2,5-dimethoxybenzol (**5**) bromiert und dieses mit CuCN in *N*-Methyl-2-pyrrolidon bei etwa 190°C in 1,4-Dicyan-2,5-dimethoxybenzol (**6**) übergeführt; die Spaltung des substituierten Hydrochinon-dimethylethers **6** erfolgte nach *Jurd*⁶ mit AlCl₃ zu 2,5-Dicyanhydrochinon (**7**)^{7,8} das sowohl mit Hilfe von Chlorgas (Methode A) als auch mit trockenem Antimon(V)-chlorid (Methode B) als Chlorierungs- und Oxidationsmittel in relativ guten Ausbeuten in 2,5-Dichlor-3,6-dicyan-1,4-benzochinon (**8**) umgewandelt werden konnte. In Tetrahydrofuran wurde aus **8** mit wäßriger Natriumazidlösung das Diazid **1** und daraus in situ durch Thermolyse Dicyaneten (**13**) erhalten.

Die wenigstufige Synthese von **2**, aus dem das Diazid **3** zu erhalten ist, ist gemäß dem Reaktionsschema möglich.



1,3-Dibrom-2,5-dimethoxybenzol (**9**) wurde in *N*-Methyl-2-pyrrolidon als Lösungsmittel durch Erhitzen auf 140°C in **10** übergeführt, der substituierte Hydrochinon-dimethylether **10** mit AlCl₃⁶ zu **11** gespalten – aus dem **12** zugänglich

war; andererseits war aus **11** mit Hilfe von Chlorgas in Eisessig oder mit SbCl_5 in Methylenchlorid das erwünschte Chinon **2** direkt erhalten worden. Auch aus **12** ist in trockenem CCl_4 mit Stickstoffdioxid nach Methode C das Chinon **2** darzustellen, mit POCl_3 entsteht 2,4,6-Trichlor-5-hydroxyisophthalsäuredinitril (**14**)⁹. 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalsäuredinitril (**15**)¹⁰ konnte unter Substitution der Chloratome durch Erhitzen in Methanol bzw. Ethanol in die Verbindungen **16a** und **b** übergeführt werden.

Die spektroskopischen Daten sind mit den Konstitutionen der dargestellten Verbindungen in Einklang (Exp. Teil).

Wir danken der *BASF AG*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. *W. Kramer* und *G. Beutel* sowie Frau *G. Jost* für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, den Herren Apotheker *R. Lörwald*, *F. Beran* und *H. Rudy* für die Anfertigung von Massenspektren, den Herren *G. Beutel* und *D. Holzmann* für die Elementaranalysen, der *BAYER AG* und der *HOECHST AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. – UV/VIS-Spektren: DMR 4 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker HX 90 E und WM 250 (250 MHz für ^1H und 62.89 MHz für ^{13}C) und T-60-A Varian. – Massenspektren: MAT 311 A Varian, Messung der metastabilen Zerfälle mittels DADI-Technik. – Elementaranalysen: Automatischer CHN-Analysator der Fa. Heraeus, Hanau; Halogenwerte nach der Schöniger-Methode, teilweise unter Verwendung des Titroprocessors 363 in Verbindung mit ionenselektiven Elektroden der Fa. Metrohm, Herisau/Schweiz. – Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und gereinigt.

2,5-Dimethoxy-1,4-benzoldicarbonitril (6): Eine Suspension von 150.8 g (0.51 mol) 1,4-Dibrom-2,5-dimethoxybenzol (**5**) und 95 g (1.06 mol) CuCN in 500 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon wird 12 h bei einer Silikonbadtemperatur von 190°C gerührt. Anschließend läßt man unter Rühren erkalten und gießt in 800 ml Wasser. Nach 1 h Rühren und nach Absaugen des Rückstandes wird dieser in 800 ml Ethylendiamin/Wasser (3:1) eingebracht. Es wird 2 h gerührt und dann abgesaugt. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis die abgesaugte Lösung nicht mehr blau ist. Man spült den Rückstand mit Wasser und trocknet ihn i. Vak. Ausb. 78.71 g (81%)⁷.

2,5-Dichlor-3,6-dicyan-1,4-benzochinon = 2,5-Dichlor-3,6-dioxo-1,4-cyclohexadien-1,4-dicarbonitril (8)

Methode A: In eine Suspension von 4.0 g (25 mmol) **7**⁶ in 2.4 l Eisessig und 12 ml Wasser wird 3 h Chlor geleitet. Bereits nach 1 1/2 h entsteht eine klare gelbe Lösung. Anschließend leitet man durch die Lösung Stickstoff und engt bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer ein. Der gelb-weiße Rückstand wird bei 2 Torr getrocknet, **8** mit wenig Benzol herausgelöst und das Lösungsmittel entfernt (Rotationsverdampfer); die entstandenen gelben Kristalle werden abgesaugt und getrocknet. Ausb. 3.4 g (60%).

Methode B: In einer Umkehrfritte werden 0.60 g (3.7 mmol) **7**⁵ unter trockenem Stickstoff mit einer Mischung aus 20 ml trockenem Methylenchlorid und 5.6 g (18 mmol) Antimon(V)-chlorid versetzt und 3 h gerührt. Dabei fällt ein gelbes Pulver aus, das unter Stickstoff mit

Methylenchlorid gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.50 g (60%). Die Analysendaten entsprachen Lit.⁸⁾ — ¹³C-NMR (THF/[D₈]THF): δ = 169.3 (C-1, -4), 120.7 (C-3, -6), 149.6 (C-2, -5), 109.4 (CN).

2,5-Diazido-3,6-dicyan-1,4-benzochinon = *2,5-Diazido-3,6-dioxo-1,4-cyclohexadien-1,4-dicarbonitril* (1): Zur Lösung von 0.50 g (2.2 mmol) **8** in 10 ml Tetrahydrofuran werden bei -5°C unter Rühren auf einmal 1.3 ml einer 25proz. (5.0 mmol) wäßrigen Natriumazidlösung gegeben. Durch Zugabe von 400 ml Eiswasser wird das Produkt ausgefällt. Der Niederschlag wird nach wenigen min abgesaugt, wobei die Nutsche sorgfältig mit Eis gekühlt wird. Die orangefarbenen Kristalle werden mit Ether mehrmals gewaschen^{1,2)}. Ausb. \approx 390 mg (74%). Die Trocknung erfolgt mittels Durchsaugen von Luft, anschließend spült man mit THF kurz durch, der verbleibende Rückstand **1** wird in THF gelöst, die Lösung in ein ¹³C-NMR-Röhrchen filtriert und sofort vermessen. — ¹³C-NMR (THF/[D₈]THF): δ = 174.4 (C-1, -4), 99.7 (C-3, -6), 154.4 (C-2, -5), 110.3 (CN).

2,5-Dimethoxy-1,3-benzoldicarbonitril (10): Eine Suspension von 51 g (0.17 mol) 1,3-Dibrom-2,5-dimethoxybenzol (**9**)¹¹⁾ und 64.3 g (0.71 mol) CuCN in 200 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon wird 12 h bei einer Ölbadtemp. von 140°C gerührt. Anschließend läßt man unter Rühren erkalten, gießt in 350 ml Wasser und saugt nach 1 h Rühren ab. Der Rückstand wird in 800 ml Ethylendiamin/Wasser (3:1) 2 h gerührt und abgesaugt. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis die abgesaugte Lösung nicht mehr blau ist. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 25.83 g (80%). Die Analysendaten entsprechen Lit.⁸⁾.

2,6-Dichlor-3,5-dicyanhydrochinon = *4,6-Dichlor-2,5-dihydroxy-1,3-benzoldicarbonitril* (12)

Methode A: In eine Suspension von 1.0 g (6.2 mmol) **11** in 0.6 l Eisessig und 3 ml Wasser wird 1 h Chlor geleitet. Anschließend wird mit Stickstoff durchgeblasen und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.42–0.84 g (30–60%).

Methode B: In eine Suspension von 1.0 g (6.2 mmol) **11** in 50 ml trockenem Tetrachlormethan wird 20 min Stickstoffdioxid geleitet. Nach 10 min fortgesetztem Rühren wird Stickstoff und anschließend 30 min Chlor eingeleitet. Das Chlor wird mit Stickstoff entfernt, der Niederschlag abgesaugt, mit Tetrachlormethan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.70 g (50%), Schmp.: ab 220°C Zers. — IR (KBr): 3500–2900 (OH), 2250 cm⁻¹ (CN). — UV (Acetonitril): 216 (sh), 334 nm (log ϵ 3.9). — MS (70 eV, 150°C): m/z (%) = 232 (12), 230 (64), 228 (100, M⁺), 202 (10), 200 (16), 172 (6), 137 (14), 101 (34), 78 (34). — ¹³C-NMR (Aceton/[D₆]Aceton): δ = 145.5 (C-4), 104.5 (C-3, -5), 130.8 (C-2, -6), 156.5 (C-1), 112.9 (CN).

C₆H₂Cl₂N₂O₂ (229.0) Ber. C 41.9 H 0.8 Cl 30.96 N 12.23
Gef. C 41.94 H 0.8 Cl 30.84 N 12.06

2,6-Dichlor-3,5-dicyan-1,4-benzochinon = *4,6-Dichlor-2,5-dioxo-1(6),3-cyclohexadien-1,3-dicarbonitril* (2)

Methode A: In eine Suspension von 1.0 g (6.2 mmol) **11** in 0.6 l Eisessig und 3 ml Wasser wird 2 h Chlor geleitet. Bereits nach kurzer Zeit entsteht eine klare gelbe Lösung. Anschließend leitet man Stickstoff durch die Lösung und entfernt die Lösungsmittel bei Raumtemp. (Rotationsverdampfer). Der gelbe Rückstand wird i. Vak. bei 2 Torr getrocknet, das Chinon **2** mit wenig Benzol herausgelöst und das Benzol im Rotationsverdampfer entfernt. Das entstandene gelbe kristalline Pulver wird mit trockenem Tetrachlormethan gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.43 g (31%).

Methode B: In einer Umkehrfritte wird eine Lösung von 1.07 g (6.6 mmol) **11** in 50 ml trockenem Methylenchlorid unter trockenem Stickstoff mit 10 g (33 mmol) Antimon(V)-chlorid versetzt und 3 h gerührt. Nun werden 50 ml Benzol zugegeben, und diese Lösung wird mit kalter wäßriger Weinsäurelösung ausgeschüttelt, getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Das resultierende gelbe Pulver wird mit Tetrachlormethan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.15 g (10%).

Methode C: In eine Suspension von 0.15 g (0.60 mmol) **12** in 15 ml trockenem Tetrachlormethan wird 20 min Stickstoffdioxid geleitet. Nach weiteren 10 min Rühren wird abgesaugt, mit Tetrachlormethan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.14 g (93%), Schmp.: ab 225°C Zers. — IR (KBr): 2250 (sehr schwach, CN), 1710 (C=O), 1680 (C=O), 1580 cm^{-1} (C=C). — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 216 (sh), 287 nm (4.1). — MS (70 eV, 170°C): m/z (%) = 230 (24), 228 (100), 226 (100, M^+), 202 (21), 200 (88), 198 (100), 193 (22), 191 (65), 174 (19), 172 (91), 170 (100), 165 (18), 163 (54), 143 (6), 141 (22), 137 (8), 135 (24), 115 (22), 113 (68), 111 (6), 109 (17), 100 (50), 89 (20), 87 (100), 86 (35), 85 (100), 78 (100), 74 (47), 63 (20), 62 (32), 60 (20), 59 (17), 52 (23), 50 (85), 49 (17), 48 (16). — ^{13}C -NMR (THF/ $[\text{D}_8]$ THF): δ = 170.3 (C-4), 120.1 (C-3, -5), 149.3 (C-2, -6), 168.3 (C-1), 109.5 (CN).

$\text{C}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (227.0) Ber. C 42.33 Cl 31.24 N 12.34 Gef. C 41.92 Cl 31.21 N 12.39

2,6-Diazido-3,5-dicyan-1,4-benzochinon (**3**)

Methode A: Zu einer Lösung von 0.10 g (0.40 mmol) **2** in 2 ml Tetrahydrofuran werden bei -5°C unter Rühren auf einmal 0.26 ml einer 25proz. (1.0 mmol) Natriumazidlösung gegeben. Durch Zugabe von 20 ml Wasser wird das Produkt ausgefällt; es wird abgesaugt und sofort im Massenspektrometer vermessen, da es sich bereits auf der Fritte zersetzt. Nachweis massenspektrometrisch als Dicyanketen (**13**)³. — MS (70 eV, 150°C): m/z (%) = 92 (19, M^+), 64 (100).

Methode B: In ein ^{13}C -NMR-Röhrchen bringt man eine Suspension aus 0.17 g (0.75 mmol) Chinon **2**, 0.11 g (1.7 mmol) Natriumazid, 1.9 ml Diglyme und 1.0 ml $[\text{D}_8]$ THF. Nach Zugabe von 14 Tropfen destilliertem Wasser wird die nun dunkelrote Probe sofort vermessen. — ^{13}C -NMR (Diglyme/ $[\text{D}_8]$ THF): δ = 171.9 (C-4), 104.5 (C-3, -5), 149.6 (C-2, -6), 176.6 (C-1), 113.9 (CN).

2,4,6-Trichlor-5-hydroxy-1,3-benzoldicarbonitril (14**):** Zu 0.43 g (1.9 mmol) **12** werden 2 ml Phosphoroxidchlorid und 0.3 ml trockenes Pyridin gegeben. Man hält 15 min bei Rückflußtemp., läßt abkühlen und gießt auf Eis. Nach 1 h Rühren wird abgesaugt und getrocknet. Wenn es notwendig ist, kann aus Wasser umkristallisiert werden. Ausb. 0.24 g (52%), Schmp. 275°C (Subl.). — IR (KBr): 3480–3120 (OH), 2240 cm^{-1} (CN). — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ϵ) = 227 (4.6), 334 (3.7), 398 nm (3.1). — MS (70 eV, 132°C): m/z (%) = 250 (27.5), 248 (85.0), 246 (100, M^+), 222 (23.2), 220 (68.2), 218 (74.2), 185 (11.1), 183 (18.0), 158 (11), 156 (18), 149 (20.2), 147 (55.8), 121 (13), 112 (24), 110 (17), 109 (21), 98 (12), 97 (24), 87 (12), 86 (38), 78 (15), 74 (14), 73 (19), 71 (11), 62 (25), 60 (11). — ^{13}C -NMR (Aceton/ $[\text{D}_6]$ Aceton): δ = 131.6 (C-1), 115.4 (C-2, -6), 131.3 (C-3, -5), 151.6 (C-4), 113.0 (CN).

$\text{C}_8\text{H}_1\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}$ (247.5) Ber. C 38.83 H 0.40 Cl 42.98 N 11.32
Gef. C 38.73 H 0.40 Cl 42.28 N 11.31

5-Chlor-2,4,6-trimethoxy-1,3-benzoldicarbonitril (16a**):** Zu einer Lösung von 1.0 g (3.8 mmol) **15**⁹ in 150 ml Methanol gibt man 0.70 g (12.5 mmol) Kaliumhydroxid und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Anschließend wird bis zur Trockne im Rotationsverdampfer eingengt, mit wenig verd. Salzsäure aufgeschlämmt und abgesaugt. Den weißen Rückstand löst man in Methanol, fällt durch Wasserzugabe aus, saugt ab und trocknet den Rückstand. Ausb.

0.75 g (79%), Schmp. 123 °C (Subl.). — IR (KBr): 2960 (O—CH₃), 2890 (O—CH₃), 2240 cm⁻¹ (CN). — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ε) = 226 (4.8), 310 nm (3.5). — ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]DMSO): δ = 4.1 (OCH₃), 4.2 (OCH₃). — MS (70 eV, 105 °C): *m/z* (%) = 254 (93), 252 (100, M⁺), 211 (25), 209 (77), 196 (16), 194 (31), 189 (18), 184 (11), 163 (11), 159 (22), 138 (14), 136 (18), 135 (12), 131 (17), 128 (13), 115 (11), 113 (13), 103 (18), 102 (19), 101 (17), 100 (56), 97 (12), 94 (20), 91 (41), 88 (12), 87 (11), 81 (21), 78 (29), 76 (15), 63 (16), 59 (13). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 164.2 (C-1), 96.1 (C-2, -6), 162.9 (C-3, -5), 115.4 (C-4), 112.1 (CN), 62.4, 62.6 (OCH₃).

5-Chlor-2,4,6-triethoxy-1,3-benzoldicarbonitril (**16b**): Aus 1.0 g (3.8 mmol) **15**⁹⁾, 0.70 g (12.5 mmol) KOH in 150 ml Ethanol analog **16a**. Ausb. 0.66 g (58%). — IR (KBr): 3000 (O—Et), 2950 (O—Et), 2240 cm⁻¹ (CN). — UV (Acetonitril): λ_{max} (log ε) = 229 (4.8), 288 nm (3.8). — ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): δ = 1.4 (t, CH₃), 4.4 (q, OCH₂), 4.5 (q, OCH₂). — MS (70 eV, 70 °C): *m/z* (%) = 296 (32), 294 (87, M⁺), 268 (21), 266 (63), 238 (86), 213 (20), 212 (10), 211 (62), 210 (100), 181 (55), 126 (29), 114 (33), 103 (16), 102 (13), 101 (17), 100 (11), 98 (17), 92 (17), 87 (15), 86 (17), 78 (19), 77 (16), 68 (61). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 163.5 (C-1), 92.9, 93.1 (C-2, -6), 161.58, 161.63 (C-3, -5), 110.9 (C-4), 112.7, 112.9 (CN), 71.4, 71.8 (OCH₂), 15.31, 15.37 (CH₃).

C₁₄H₁₃ClN₂O₃ Ber. 294.0771, Gef. 294.0770 (MS)

- ¹⁾ E. Bernhard, Dissertation, Univ. Heidelberg 1978.
- ²⁾ R. Neidlein und E. Bernhard, *Angew. Chem.* **90**, 395 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 369 (1978).
- ³⁾ A. Hotzel, R. Neidlein, R. Schulz und A. Schweig, *Angew. Chem.* **92**, 751 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 739 (1980).
- ⁴⁾ H. Zeiner, Dissertation, Univ. Heidelberg 1981.
- ⁵⁾ W. Weyler jr., W. C. Duncan und H. W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6187 (1975).
- ⁶⁾ L. Jurd, *Austr. J. Sci. Res. (A)* **2**, 599 (1949).
- ⁷⁾ W. E. Nolan und F. J. Baude, *J. Org. Chem.* **31**, 3333 (1966).
- ⁸⁾ K. Wallenfels, G. Bachmann, D. Hofmann und R. Kern, *Tetrahedron* **21**, 2239 (1965).
- ⁹⁾ K. F. Wedemeyer in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VI/1c, S. 192, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1976; *Diamond Alkali Co* (Erf. R. D. Buttershell und H. Bluestone), Franz. Pat. 1397521 (30.4.1965) [*Chem. Abstr.* **63**, 4212c (1965)].
- ¹⁰⁾ Privatmitteilung Dr. H. Eilingsfeld, BASF AG, Ludwigshafen/Rhein.
- ¹¹⁾ F. Irvine und J. Smith, *J. Chem. Soc. [London]* **1**, 74 (1927).

[181/85]