

SYNTHESE VON TETRACYAN-m-XYLOL, PENTACYANTOLUOL UND
HEXACYANBENZOL.

Kurt Wallenfels und Klaus Friedrich

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Received 29 May 1963)

Auch bei Aromaten ist eine zunehmende Veränderung im chemischen Verhalten zu erwarten, wenn mehr und mehr Cyanreste als Substituenten eingeführt werden, wie dies bei Olefinen¹ und Chinonen² der Fall ist. So liefert 1.2.4.5.-Tetracyanbenzol³ bereits recht stabile π -Komplexe mit Pyren und anderen Donatoren geeigneten Ionisationspotentials⁴.

Als Ausgangsprodukt zur Herstellung weiterer Polycyanaromaten diene uns Tricyanmesitylen⁵, das sich durch Behandeln von Tribrommesitylen mit Kupfer-(I)-cyanid in siedendem

-
- ¹ T.L. Cairns, R.A. Carboni, D.D. Coffman, V.A. Engelhardt, R.E. Heckert, E.L. Little, Edith G. McGeer, B.C. McKusick, W.J. Middleton, R.M. Scribner, C.W. Theobald und H.E. Winberg, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2775 (1958).
- ² K. Wallenfels und G. Bachmann, Angew. Chem. **73**, 142 (1961).
- ³ E.A. Lawton und Donna D. McRitchie, J. Org. Chem. **24**, 26 (1959).
- ^{4a} G. Bachmann, Dissertation Freiburg 1962;
- ^{4b} A.S. Bailey, B.R. Henn und J.M. Langdon, Tetrahedron, **19**, 161 (1963).
- ⁵ F.W. Küster und A. Stallberg, Ann. **278**, 222 (1894).

Dimethylformamid in guter Ausbeute darstellen läßt⁶.

Auch Tricyanmesitylen bildet bereits einen π -Komplex mit Pyren. Die acidifizierende Wirkung der Cyangruppen auf die Methylgruppen zeigt sich in der Fähigkeit des Tricyanmesitylens, mit p-Nitroso-dimethylanilin in Gegenwart von Soda zum entsprechenden Anil zu reagieren. Dieses bildet nach dem Umkristallisieren aus Benzol, in dem es sich mit tieferer Farbe löst, nahezu schwarze Nadeln, die sich zwischen 290-300° zersetzen (Gef: C 73,12; H 5,44; N 21,42; Ber: C 73,37; H 5,24; N 21,39 für $C_{20}H_{17}N_5$). Das Anil liess sich zum 2.4.6-Tricyan-3.5-dimethyl-benzaldehyd hydrolysieren, Fp: 183° (Gef: C 69,12; H 3,27; N 20,33. Ber. für $C_{12}H_7N_3O$: C 68,89; H 3,38; N 20,09).

Das Oxim dieses Benzaldehydderivates entsteht bei der Behandlung des Tricyanmesitylens mit überschüssigem Äthylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat in Äthanol bei 0°, wobei es sich als Natriumsalz abscheidet. Gleichzeitig entsteht - als Hauptprodukt - 2.4.6-Tricyan-5-methyl-isophthalaldehyd-dioxim, ebenfalls als Natriumsalz.

Bei der Umsetzung dieses Salzgemisches mit Thionylchlorid in Äther erhielten wir ein mikrokristallines Pulver von gelber bis grauer Farbe, aus dem sich durch wiederholtes Auskochen mit Benzol ein fast weisses kristallines Produkt isolieren liess. Obwohl die Substanz einen dem Anschein nach einheitlichen roten Pyrenkomplex liefert, liess sie sich durch Chromatographie

⁶ Nach Ausarbeitung dieser Methode wurde von C.D. Weis, J. Org. Chem. 27, 2964 (1962), eine prinzipiell ähnliche Darstellungsweise beschrieben.

an Aluminiumoxyd in eine Reihe von Fraktionen auftrennen. Neben nicht umgesetztem Tricyanmesitylen, das als erstes von der Säule kommt, erhielten wir Tetracyan-m-xylol in weissen Nadeln, Fp: 199-200° (Gef: C 69,72; H 3,18; N 27,19. Ber. für $C_{12}H_6N_4$: C 69,91; H 2,93; N 27,17)

Als dritte Fraktion lässt sich mit Benzol das Pentacyan-toluol auswaschen, farblose lange Nadeln vom Fp. 255° zers. (Gef: C 66,45; H 1,67; N 32,02. Ber. für $C_{12}H_3N_5$: C 66,36; H 1,39; N 32,24).

Das Pentacyantoluol weist eine erhebliche C-H-Acidität auf. Mit organischen Basen wie Piperidin, Pyridin oder Morpholin in Alkohol bildet es tiefblau gefärbte Salze, mit Natriumhydrogencarbonatlösung lässt es sich - allerdings unter rascher weiterer Veränderung - aus der farblosen Ätherlösung als blaues Natriumsalz ausschütteln.

Die Kondensation mit p-Nitroso-dimethylanilin tritt bereits ohne Zusatz anderer Basen beim kurzen Erwärmen in Äthanol ein. Es bildet sich das p-Dimethylaminoanil des Pentacyan-benzaldehyds nahezu quantitativ in Form schwarzer Nadeln, die sich in Dioxan mit tiefblauer Farbe lösen. (Gef: C 68,80; H 3,09; N 27,91. Ber. für $C_{20}H_{11}N_7$: C 68,76; H 3,17; N 28,07).

Die Wiederholung der Oximierung ist beim Pentacyantoluol unter den oben beschriebenen Bedingungen nicht möglich, da die Isolierung des Pentacyan-benzaldoxims als Natriumsalz Schwierigkeiten bereitet. Doch liess sich die Reaktion überraschend leicht durch Umsetzung mit Äthylnitrit in reinem absolutem Dimethylformamid bei 20° ohne Zusatz einer stärkeren Base durchführen, Die Beendigung der Reaktion lässt sich daran erkennen, dass beim Tüpfeln mit Piperidin die Blaufärbung des Pentacyantoluolanions

ausbleibt. Dies ist nach etwa 10 h der Fall. Es wurde i.V. bei 30° auf 60 % des Volumens eingedampft und sogleich mit Thionylchlorid versetzt. Man liess 2 h bei Raumtemperatur stehen und goss auf Eis. Das wasserunlösliche Reaktionsprodukt liess sich nach dem Trocknen aus Acetonitril kristallisieren. Es bildet farblose kleine Täfelchen mit starkem Oberflächenglanz, die sich beim Erhitzen bei 310° langsam zu verfärben beginnen und schliesslich schwarz werden ohne bis 370° zu schmelzen. Die Substanz beginnt bei 10^{-3} Torr und 200° zu sublimieren. (Gef: C 63,19; H -0,01; N 36,82 (Kjeldahl); 36,61 (Dumas); Ber. für $C_{12}N_6$: C 63,17; H 0,00; N 36,83). Die Analyse⁷ wird durch das I.R.-Spektrum bestätigt, indem CH-Banden vollständig fehlen. Neben der CN-Bande von sehr geringer Intensität (2260 cm^{-1}) weist es nur 3 intensive Absorptionen bei 1430, 844 und 745 cm^{-1} auf, wie es für gleichartig und vollständig substituierte Benzolderivate erwartet wird. Aufgrund von Darstellungsweise und Eigenschaften handelt es sich bei der neuen Verbindung um Hexacyanbenzol (Mellitocyanitril). Es bildet ähnlich tieffarbige Komplexe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Tetracyanäthylen: Die Lösung in Benzol ist hellgelb, in Toluol gelb und Xylol orange. Mit Anthracen bildet es in Acetonitril eine tiefblaue, mit Pyren eine grüne Lösung.

⁷ Die normalen Verbrennungsmethoden liefern 2-3% zu niedrige C-Werte, ca. 1-2% zu hohe H- und N-Werte. Dr.A.M.G. MacDonald, Dept. of Chemistry, University of Birmingham, England, hat die angegebenen C- und H-Werte bei der schnellen Verbrennung im kurzen Rohr mit MgO bei 900°, den Dumaswert bei erhöhter Temperatur erhalten. Wir danken sehr für diese wesentliche Hilfe.

Hexacyanbenzol unterliegt mannigfachen Solvolysereaktionen z.B. mit Alkoholen, Wasser, Ammoniak und Aminen, deren Produkte wir noch untersuchen.

Zum Vergleich der π -Acidität der Polycyanaromaten mit anderen Cyankohlenstoffverbindungen sei die Lage der CT-Absorptionsbanden mit Pyren in Methylenchlorid bei verschiedenen Verbindungstypen angegeben (TAB.I).

TABELLE I

Wellenlängen in μ

1.2.4.5-Tetracyan-benzol	495 (CHCL ₃) ^{4b}		
	460 (CH ₂ CN) ^{4a}		
Tetracyan-m-xylol	439		
Pentacyan-toluol	533	411	
Hexacyan-benzol	637	450	
Tetracyan-äthylen	724	495 ¹	
2.3-Dicyanbenzochinon ⁸	718	478 ^{4a}	
Tetracyan-benzochinon	1129	617	485 ^{4a}

Wir danken der Farbwerke Hoechst A.G., die diese Arbeit durch Überlassung wertvoller Chemikalien unterstützt hat.

⁸ J. Thiele und J. Meisenheimer, Ber. 33, 675 (1900).