

REACTION DU TETRACYANO-7,7,8,8 QUINODIMETHANE AVEC LES PHENOLS, PYRROLES
ET INDOLES.

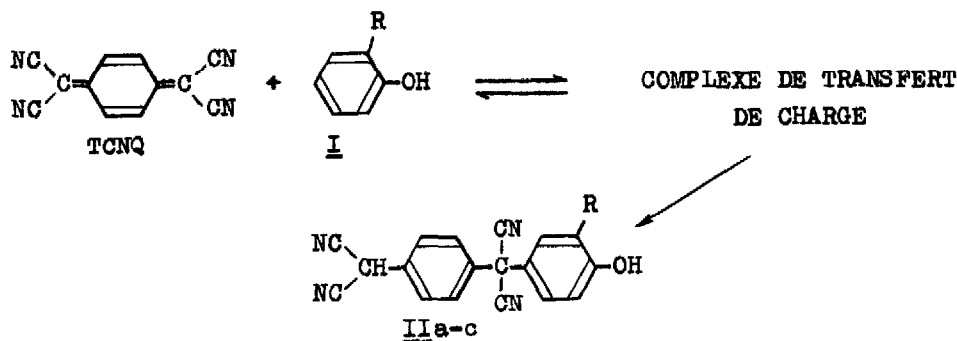
B.P.Bespalov, E.V.Getmanova et V.V.Titov

Institut de Recherches d'Intermédiaires Organiques et Colorants, MOSCOU
(U.R.S.S.)

(Received in France 3 December 1975; received in UK for publication 22 April 1976)

En étudiant la réaction d'addition 1,6 des amines aromatiques sur le tétracyano-7,7,8,8 quinodiméthane (TCNQ) nous avons récemment montré que cette réaction est limitée aux amines dont le potentiel d'ionisation ne dépasse pas 7.8 - 8.0 eV (1,2); nous avons signalé également que les produits d'addition se transformaient par photolyse en composés intensément colorés.

Nous constatons maintenant que les phénols I réagissent aussi avec le TCNQ bien qu'ils aient des potentiels d'ionisation plus élevés (8.0 - 8.6). Cette réaction dans l'acétonitrile, d'ailleurs beaucoup plus lente que pour les amines (3 - 5 heures au lieu de 1 - 15 minutes), mène d'abord aux complexes moléculaires qui possèdent les bandes de transfert de charge entre



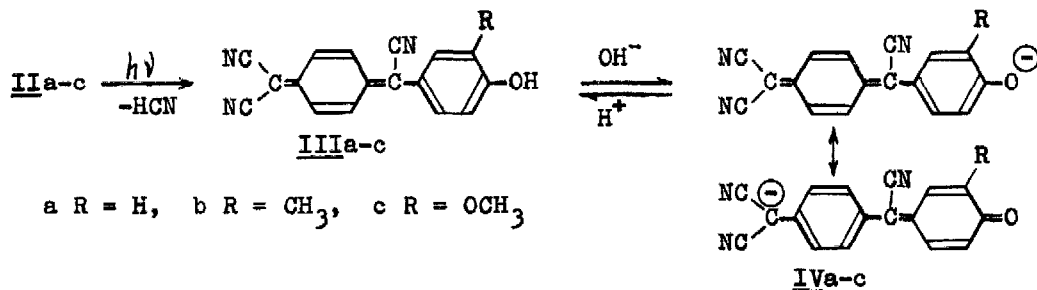
480 et 600 nm selon le phénol choisi. Par ébullition de cette solution ou par chauffage du TCNQ avec l'excès de phénol à 180 - 200°, les produits huileux d'addition 1,6, II, peu stables à l'air se forment (pour R = CH₃, UV: λ_{\max} 250 et 320 nm dans l'alcool; ν_{CN} 2180 cm⁻¹). Cette transformation

est accélérée par les bases.

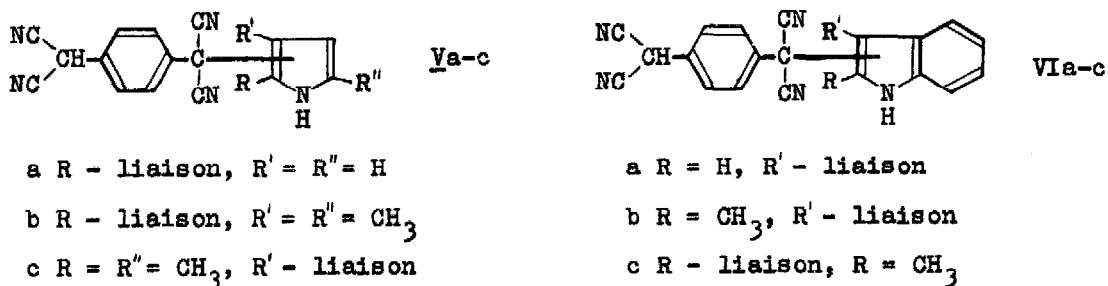
Il semble que les phénols ne réagissent que sous la forme de phénates qui existent en quantité insignifiante par la dissociation des phénols. En effet, la réaction du TCNQ avec le phénate de sodium se termine en quelques minutes; le spectre visible démontre la formation intermédiaire de l'anion radical, $\text{TCNQ}^{\cdot-}$.

Les phénols, dont la position "para" est substituée, ne donnent lieu à aucune addition dans les conditions analogues.

L'irradiation des composés II par UV (lampe à Hg) dans l'acétonitrile mène au dégagement de HCN avec la formation des composés III colorés intensément en rouge. En milieu alcalin la coloration vire au bleu foncé; le composé ionique IV se forme dans ce cas comme cela était déjà signalé pour le produit d'addition du malononitrile sur le TCNQ (3).



L'indole et le pyrrole, dont les potentiels d'ionisation sont égaux à 7.6 et 8.2 eV resp., forment avec le TCNQ les produits d'addition V et VI aussi facilement que les amines aromatiques.



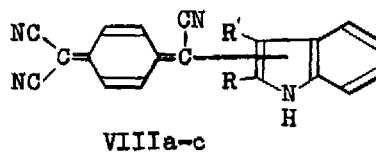
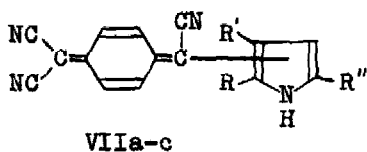
COMPOSE	F ^o C	UV-VIS (CH ₃ CN)	COMPOSE	F ^o C	UV-VIS (CH ₃ CN)
IIIa	108-111 (d)	489	VIa	164-165	-
IIIb	174-175 (d)	490	VIb	167-167.5	-
IIIc	260 (d)	517	VIIa	-	564
IVa	-	694	VIIb	216 (d)	608
IVb	-	695	VIIc	260 (d)	578
IVc	-	673	VIIIa	280 (d)	560
Va	116-118	-	VIIIb	266 (d)	582
Vb	120-121.5	-	VIIIc	235 (d)	602
Vc	68-70	-	IX	260 (d)	513

Le spectre visible (λ_{\max} 420 et 840 nm) indique la formation intermédiaire des sels radicaux.

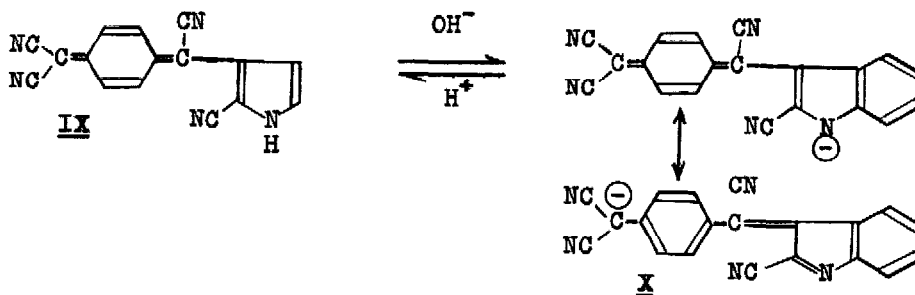
Dans le cas du pyrrole la réaction se fait en position 2; pour Va, RMN: 6.86 ppm (α H), 6.13 et 6.29 ppm (2β H), 5.60 ppm (H de malononitrile), 7.66 ppm (4H de phénylène). Si la position 2 du pyrrole est occupée, la réaction se fait en position 3.

L'indole réagit par sa position 3; pour VIa, RMN: 7.15 ppm (α H), absence du signal de β H. Le méthyl-3 indole s'additionne par sa position 2 mais la réaction exige des conditions expérimentales plus rigoureuses. Le diméthyl-2,3 indole ne forme qu'un complexe moléculaire.

L'irradiation par UV des intermédiaires V et VI conduit aux composés VII et VIII resp. d'un bleu intense.



A côté de VIIIa une petite quantité de composé rouge IX se forme qui subit une déprotonation facile, par action des bases, avec la formation d'un anion bleu X (λ_{\max} 780 nm).



Les structures des produits isolés sont confirmées par l'analyse élémentaire et les spectres IR, UV et RMN.

REFERENCES

1. B.P.Bespalov, A.A.Pankratov, V.V.Titov, Zh. Org. Khim., 8, 1662 (1972)
2. B.P.Bespalov, A.A.Pankratov, V.V.Titov, Zh. Org. Khim., 10, 1061 (1974).
3. J.K.Williams, J. Am. Chem. Soc., 84, 3478 (1962).