

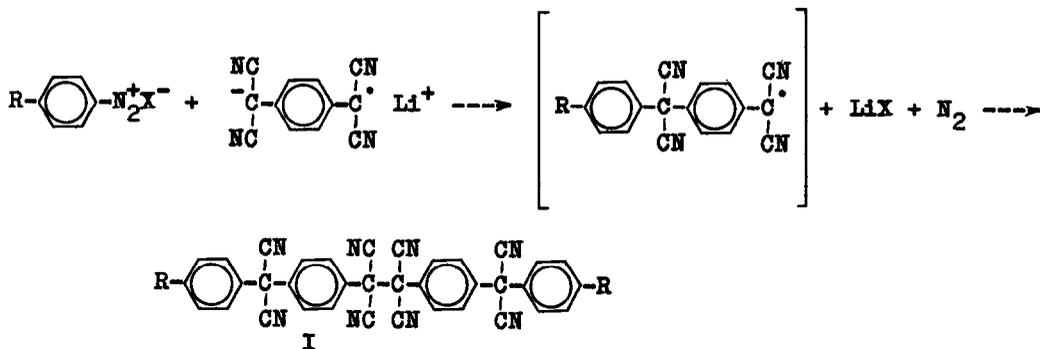
REACTION DES SELS DE DIAZONIUM AVEC L'ANION RADICAL DU
 TETRACYANO-7,7,8,8 QUINONEDIMETHANE.

B.P. Bespalov et V.V. Titov

Institut du Ministère de l'Industrie Chimique de l'U.R.S.S.

Tandis que le tétracyano-7,7,8,8 quinonediméthane (TCNQ) réagit facilement avec des agents nucléophiles, les sels de son anion radical sont disposés aux réactions avec les électrophiles. La réaction typique de ce genre est une interaction du sel de lithium (TCNQ^{-•} Li⁺) avec des acides avec la libération du TCNQ et formation du p-phénylène dimalononitrile (1).

Nous avons constaté maintenant que les sels de diazonium réagissent en suspension avec le sel TCNQ^{-•} Li⁺ dans les solvants aprotiques (acétone, acétonitrile) avec dégagement d'azote et disparition de la couleur verte de l'anion de TCNQ. Quelques instants plus tard le produit de la réaction précipite de la solution. La structure I a été proposée pour les composés obtenus d'après leurs spectres IR, UV et RMN et de l'analyse élémentaire.



R = a H, b Me, c MeO, d Me₂N, e Cl, f CN, g NO₂; X = Cl, BF₄

Les spectres IR (dans KBr) des composés I présentent 2 bandes de vibration dues à la liaison double (1500 et 1600 cm⁻¹) et une bande faible due à la fonction nitrile (2250 cm⁻¹). Le composé If contient en outre une bande forte due à la fonction nitrile aromatique (2225 cm⁻¹). Les spectres UV des composés I sont pratiquement identiques à ceux du benzène substitué par R. L'action des bases fait apparaître une bande à 320 nm corres-

pendant à l'anion $RC_6H_4C^-(CN)_2$, ce que confirme l'absence du groupement $C_6H_4CH(CN)_2(2)$.

Le spectre de RMN du composé Ic (R = NMe) a été enregistré dans l'acide trifluoroacétique à cause de sa faible solubilité dans les solvants ordinaires. Il montre la présence d'un singulet à 3.12 ppm (12 H de méthyle) et un singulet avec 7.53 ppm (16 H aromatiques).

Tous les composés I sont très peu solubles dans les solvants organiques.

Le tableau 1 fournit les rendements, points de fusion et spectres IR des composés I.

Tableau 1

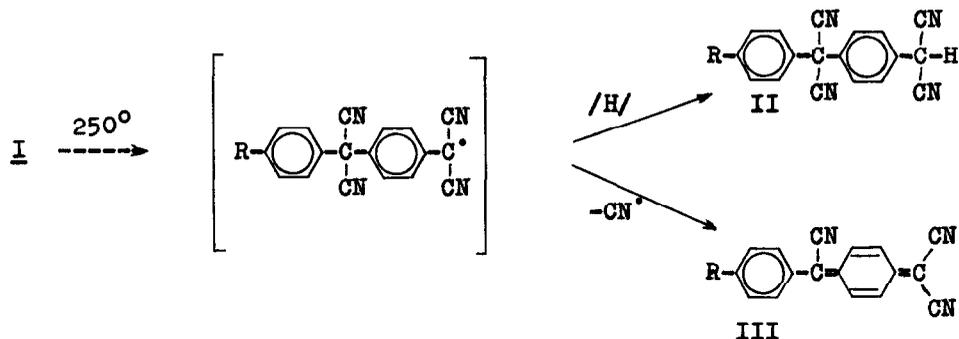
Composé	R	Rendement en %	F. °C (avec décomposition)	Spectre IR (cm ⁻¹)
Ia	H	65	233 - 234	1490, 1595, 2250
Ib	Me	76	227 - 230	1500, 1590, 2250
Ic	MeO	89	227 - 229	1510, 1610, 2245
Id	Me ₂ N	54	203 - 204	1530, 1610, 2245
Ie	Cl	69	260	1480, 1590, 1610, 2250
If	CN	26	280	1505, 1605, 2225, 2250
Ig	NO ₂	25	255 - 260	1350(NO ₂), 1490, 1530(NO ₂), 1600, 1610, 2250

Les rendements des composés I sont pratiquement indépendants de l'anion du sel utilisé (Cl⁻, BF₄⁻).

Dans les solvants protiques (eau, alcool) cette réaction ne se produit pas et on obtient que le TCNQ libre comme produit principal.

Le premier stade de la réaction, avec dégagement d'azote se produit presque instantanément tandis que la séparation de I de la solution exige à peu près une heure.

Tous les composés I sont incolores et se décomposent à la fusion. Leur chauffage à l'ébullition de l'éthylèneglycol ou du sulfolane pendant 1-2 min. conduit aux dérivés du p-phénylène dimalononitrile II.



Dans une communication récente (2), nous avons montré que les composés de ce type où R est un substituant donneur sont sensibles à la lumière et donnent, après irradiation UV, les dérivés correspondants du tricyano-7,8,8 quinonediméthane **III**.

Nous avons maintenant obtenu le même type de composés par irradiation UV des solutions des composés **II** obtenues par thermolyse de **I**. De petites quantités des composés **III** ont été aussi mises en évidence par chromatographie en couche mince parmi les produits de décomposition thermique des composés **I**.

Les constantes des composés **III** sont réunies dans le tableau 2.

Tableau 2.

Composé	R	F. °C	Spectre UV (λ_{max} , nm)	Spectre IR (cm^{-1})
IIIa	H	222 - 224	425	1500, 1605, 2210
IIIb	Me	235 - 238	447	1540, 1590, 2210
IIIc	OMe	206 - 208	495	1520, 1610, 2210
IIId	NMe ₂	275 (d)	695	1485, 1580, 2195
IIIe	Cl	202 - 205	427	1495, 1595, 2215

Nous n'avons pas réussi à obtenir les composés **III** avec un substituant accepteur (CN, NO₂) ni par thermolyse des composés **I** ni par photolyse des composés **II**.

Les composés **III** sont colorés de l'orange jusqu'au bleu. Leurs spectres IR contiennent 2 bandes à 1500 et 1600 cm^{-1} ($C=C$) et une bande intense à 2225 cm^{-1} de la fonction nitrile conjuguée. Les structures d'autres composés se formant pendant la

pyrolyse n'ont pas été déterminées.

R E F E R E N C E S

1. L.R. Melby, R.J. Harger, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson, W.E. MocheI, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3374 (1962)
2. B.P. Bespalov, A.A. Pankratov, V.V. Titov, Zh. Org. Khim., 10, 1061 (1974)

(Received in France 16 July 1978)