

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

103. Jahrg. Nr. 11

S. 3363–3736

Klaus Friedrich und Henner Straub¹⁾

Darstellung des Chlorpentacyanbenzols

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 24. Juni 1970)



1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyan-benzol (**2a**) reagiert mit den Natriumsalzen von β -Ketoestern unter Austausch von zwei Chloratomen, wobei die Verbindungen **6a–c** entstehen. Von diesen ergibt **6c** durch partielle Verseifung und Decarboxylierung 6-Chlor-1,3,5-tricyan-benzol-diessigsäure-(2,4)-diäthylester (**9**), der mit Äthylnitrit in Dimethylformamid zum Dioxim **10** reagiert. Aus **10** wird mit Phosphorpentachlorid durch Beckmann-Fragmentierung das Chlorpentacyanbenzol (**5**) erhalten.

Preparation of Chloropentacyanobenzene

1,3,5-Trichloro-2,4,6-tricyanobenzene (**2a**) reacts with the sodium salts of β -ketoesters by exchange of two chlorine atoms to give the compounds **6a–c**. Of these **6c**, by partial saponification and decarboxylation, yields diethyl 6-chloro-1,3,5-tricyanobenzene-2,4-diacetate (**9**), which reacts with ethyl nitrite in dimethylformamide to give the dioxime **10**. By Beckmann fragmentation of **10** with phosphorus pentachloride chloropentacyanobenzene (**5**) is obtained.



Polycyanverbindungen unterscheiden sich von analogen Verbindungen ohne Cyangruppen oft so beträchtlich in ihren Reaktionen, daß, vor allem für Polycyanverbindungen, der Begriff „Cyankohlenstoff-Chemie“ geprägt wurde²⁾. Ein insbesondere für aromatische Polycyanverbindungen wichtiger Unterschied des Cyansubstituenten gegenüber anderen elektronenziehenden Gruppen wie z. B. der Nitro- oder Carbonestergruppe besteht darin, daß im Zusammenhang mit dem geringen Platzbedarf auch bei Polysubstitution keine sterische Hinderung der Mesomerie eintritt.

¹⁾ Teil der Diplomarb. von *H. Straub*, Univ. Freiburg i. Br. 1969.

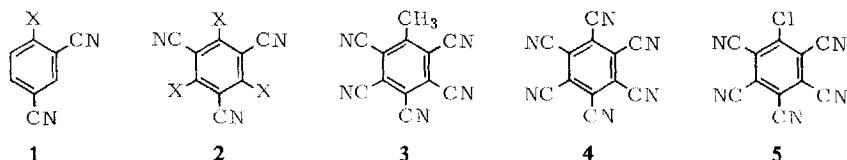
²⁾ *T. L. Cairns* und *B. C. McKusick*, Angew. Chem. **73**, 520 (1961).

³⁾ *K. Wallenfels*, *F. Witzler* und *K. Friedrich*, Tetrahedron [London] **23**, 1353 (1967).

⁴⁾ *K. Wallenfels*, *F. Witzler* und *K. Friedrich*, Tetrahedron [London] **23**, 1845 (1967).

⁵⁾ *K. Wallenfels* und *K. Friedrich*, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1223.

Die bei den 1-Halogen-2,4-dicyan-benzolen **1³⁾** und den 1,3,5-Trihalogen-2,4,6-tricyan-benzolen **2⁴⁾** untersuchten Reaktionen mit Nucleophilen, die beim Pentacyan-toluol (**3**) und Hexacyanbenzol (**4⁵⁾**) noch mehr begünstigt sind, veranlaßten uns, eine Synthese für das Chlorpentacyanbenzol (**5**) auszuarbeiten.



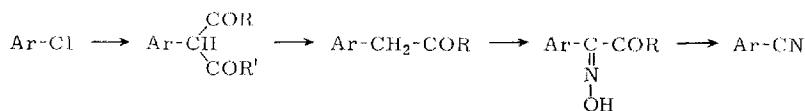
a: X = Cl

b: X = F

Außer für eine vergleichende Untersuchung der Reaktionen von **3**, **4** und **5** erschien uns **5** ganz allgemein als Reagens zur Einführung des stark elektronegativen Pentacyanphenylrestes von Interesse.

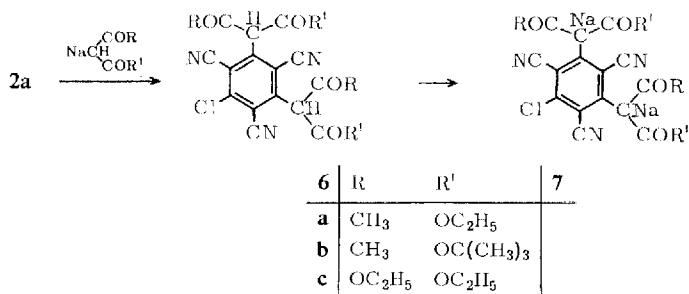
Als Ausgangspunkt für eine Synthese von **5** wählten wir **2a**, das uns in ausreichender Menge zur Verfügung stand⁶⁾. Es lag nahe, in **2a** Chloratome direkt durch Umsetzung mit Metallcyaniden gegen Nitrilgruppen auszutauschen, wodurch unter Umständen auch eine einfache Synthese von **4** möglich gewesen wäre. Die Reaktion von **2a** mit Alkali- oder Kupfer(I)-cyanid ergab jedoch keine brauchbaren Ergebnisse. Im ersten Fall entstanden tiefrote Produkte, bei deren Bildung außer Substitution auch eine partielle Hydrolyse stattgefunden haben mußte, wie die IR-Spektren ergaben. Im zweiten Fall erhielten wir unlösliche kupferhaltige Komplexe. Wahrscheinlich wird der Austausch der Chloratome mit jedem zusätzlich eingeführten Nitrilrest zunehmend rascher verlaufen, so daß keine nennenswerten Mengen an **5** auftreten können. Ebensowenig konnte **4** nachgewiesen werden. **4** ist, wie Versuche zeigten, gegen Cyanid-Ionen nicht beständig.

Eine Darstellung von **5** aus **2a** versuchten wir deshalb auf dem Umweg über einen Substituenten, dessen Einführung in den Benzolkern keine zusätzliche Aktivierung des dritten Chloratoms bewirken, sich aber anschließend unter möglichst schonenden Bedingungen in eine Nitrilgruppe umwandeln lassen sollte. Wie wir fanden, erfüllt die β-Ketoesterfunktion die erste und unter bestimmten Voraussetzungen auch die zweite Bedingung. Wie das folgende Schema zeigt, war geplant, nach der Einführung der β-Ketoesterfunktion durch Ketonspaltung zu Verbindungen mit aktiverter Methylengruppe zu gelangen, die sich mit Äthylnitrit nitrosieren lassen sollten. Aus Oximen dieser Struktur sind dann über eine Beckmann-Umlagerung II. Art Nitrile zugänglich:



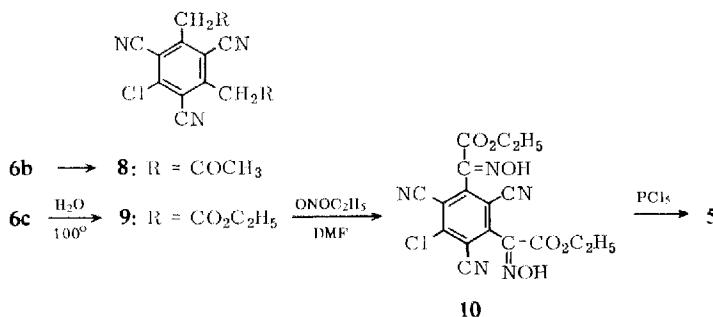
⁶⁾ Der Farbwerke Hoechst AG danken wir für die Überlassung größerer Mengen an Trichlortricyanbenzol.

Wird **2a** in siedendem Äthanol mit überschüssigem Natriumacetessigester umgesetzt, so entsteht in 58proz. Ausbeute **6a**, das vermutlich als Dianion **7a** vorliegt:



Wir nehmen an, daß diese Salzbildung die Reaktivität des verbliebenen Chloratoms in **7a** so weit vermindert, daß es nicht mehr substituiert wird. Der bei der bimolekularen nucleophilen aromatischen Substitution auftretende tetraedrische Übergangszustand⁷⁾ müßte in diesem Fall drei negative Ladungen tragen, was energetisch offensichtlich ungünstig ist. Werden dagegen bei der Umsetzung von **2a** mit nucleophilen Reagenzien neutrale Substitutionsprodukte gebildet, so werden in der Regel alle drei Chloratome ausgetauscht⁸⁾. Monosubstitutionsprodukte wurden bei der obigen Reaktion in keinem Fall beobachtet.

Während weder verdünnte Laugen — außer Salzbildung — noch verdünnte Säuren auf **6a** einwirken, ließ sich die Verbindung mit heißer konzentrierter Salzsäure zu einem ockergelben Produkt umsetzen, das aber mit Sicherheit nicht das durch Ketonspaltung von **6a** zu erwartende Diketon **8** ist. Da sich die tert.-Butylester von β-Ketosäuren in inertnen Lösungsmitteln in Gegenwart katalytischer Mengen Protonen in die freien Säuren überführen lassen, welche dann zu den entsprechenden Ketonen decarboxyliert werden können⁹⁾, stellten wir **6b** dar, das sich dann auch in der erwarteten Weise umsetzen ließ. Das Diketon **8** entstand aus **6b** in siedendem Toluol in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure in einer Ausbeute von 30%.



⁷⁾ Übersichten: *J. Sauer* und *R. Huisgen*, Angew. Chem. **72**, 294 (1960); *E. S. Gould*, Mechanismus und Struktur in der org. Chemie, Seite 536, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1964.

⁸⁾ *D. S. Breslow*, *E. Baumgarten* und *C. R. Hauser*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1286 (1944).

8 ist nicht sehr beständig. So zersetzt es sich bereits beim Umkristallisieren aus Äthanol. Während **6a** und **6b** mit Eisen(III)-chlorid blutrote Färbungen geben und nach Aussage ihrer NMR-Spektren vollständig enolisiert sind, liegt **8** ganz in der Ketoform vor. Der Versuch, **8** mit Äthylnitrit und trockenem Chlorwasserstoff in Benzol zu nitrosieren, blieb erfolglos.

Dagegen führte die Verwendung von Malonsäure-diäthylester als β -Dicarbonylverbindung zum Ziel. Das Disubstitutionsprodukt **6c** entstand zwar in Äthanol nur in 26proz. Ausbeute, jedoch ließ sich diese auf über 86% steigern, als wir Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) als Lösungsmittel verwendeten. Dieses fördert durch seine guten Elektronendonatoreigenschaften die Trennung des Ionenpaars des Natriummalonesters⁹⁾. Die Umsetzung endet auch unter diesen für eine nucleophile aromatische Substitution optimalen Bedingungen nach dem Austausch zweier Chloratome. Obwohl **6c** eine rote Eisen(III)-chlorid-Reaktion gibt, liefert das NMR-Spektrum keinen Hinweis auf eine Enolisierung. Auffallend ist die Abhängigkeit der Lösungsfarbe von **6c** von den Elektronendonatoreigenschaften des Lösungsmittels. Während die Substanz von Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol farblos gelöst wird, sind die Lösungen in Aceton, Äther oder Dimethylformamid hellgelb, in HMPT sogar orangegelb.

6c bildet mit Laugen sehr stabile Salze. Selbst nach fünfständigem Kochen in alkoholischer Kalilauge kann der Tetraester größtenteils unverändert wiedergewonnen werden. Heiße konzentrierte Salzsäure greift die Substanz rasch unter Bildung eines ockerfarbenen Kristallpulvers an, das nicht weiter untersucht wurde, da eine einfache Methode zur partiellen Verseifung und Decarboxylierung gefunden wurde. Leitet man in eine wäßrige Suspension von **6c** zwei Stdn. lang Wasserdampf ein, so erhält man den 6-Chlor-1,3,5-tricyan-benzol-diessigsäure-(2,4)-diäthylester (**9**) in 57proz. Ausbeute. Eine entsprechende Reaktion ist auch von nitrosubstituierten Arylmalonsäureestern bekannt¹⁰⁾. Augenscheinlich genügt bei diesen Verbindungen schon die Eigenacidität zur Katalyse der Verseifung.

Die Erwartung, **9** unter sauren Bedingungen nitrosieren zu können, bestätigte sich nicht. Gibt man andererseits zu einer alkoholischen Lösung von **9** und Äthylnitrit Natriumäthylat, so entsteht zunächst das dunkelrote Salz von **9**, das dann langsam mit dem Äthylnitrit unter Bildung amorpher Produkte reagiert. Ähnlich wie beim Pentacyantoluol (**3**)⁵⁾ gelingt dagegen eine glatte Nitrosierung von **9** mit Äthylnitrit in Dimethylformamid.

Obwohl das Dioxim **10** nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, halten wir Struktur **10** aufgrund der NMR- und IR-Spektren für wahrscheinlich.

Der letzte Schritt zum Chlorpentacyanbenzol (**5**) bestand nun in der Überführung der beiden α -Oximino-carbonesterfunktionen in Nitrilgruppen. Während die nitrilbildende Fragmentierung von α -Oximino-carbonsäuren¹¹⁾ und -ketonen¹²⁾ schon seit langem bekannt ist, ist die eines α -Oximino-carbonsäureesters unseres Wissens

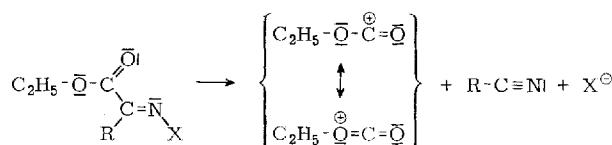
⁹⁾ H. Normant, Angew. Chem. **79**, 1029 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 1046 (1967).

¹⁰⁾ C. L. Jackson und H. A. Carlton, Amer. chem. J. **31**, 363 (1903), s. a. C. L. Jackson und P. Smith, Amer. chem. J. **32**, 174 (1904).

¹¹⁾ W. Dieckmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 579 (1900).

¹²⁾ A. Werner und A. Piguet, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4295 (1904).

noch nicht beschrieben worden. Um die Darstellung der vermutlich unbeständigen α -Oximino-carbonsäure zu umgehen, unterwarfen wir **10** direkt den Bedingungen einer Beckmann-Fragmentierung¹³⁾. Die Nitrilbildung aus **10** erschien deshalb möglich, weil das Äthoxycarbonyl-Kation genügend stabil sein sollte, um sich — ähnlich wie Acyl-Kationen¹⁴⁾ — elektrofug vom α -Kohlenstoffatom lösen zu können:



Entsprechend erhielten wir aus dem Dioxim **10** mit Phosphorpentachlorid in siedendem Äthylenchlorid das Chlorpentacyanbenzol (**5**).

10 liegt wahrscheinlich als Isomerengemisch vor, bei dem der Anteil mit *syn*-Stellung von Äthoxycarbonylrest und Hydroxylgruppe wegen der Möglichkeit, Wasserstoffbrücken zu bilden, überwiegen dürfte. Bei der Fragmentierung der *syn*-Form muß jedoch die ungünstigere *cis*-Eliminierung durchlaufen werden, was die geringe Ausbeute von 25% erklären kann. Der Elektronenzug des cyansubstituierten Benzolrings hat wahrscheinlich wenig Einfluß auf den Verlauf der Reaktion, da sich bei einem synchronen Fragmentierungs-Mechanismus der Ladungszustand des Oximkohlenstoffs nur wenig ändert¹⁵⁾.

5 bildet farblose Kristalle, die sich oberhalb 180° langsam unter Grünfärbung zersetzen, ohne zu schmelzen. Bei 150°/0.1 Torr läßt sich die Substanz sublimieren. Wie beim Hexacyanbenzol (**4**)⁵⁾ ergab die Elementaranalyse von **5** wegen der unvollständigen Verbrennung zu niedrige Kohlenstoff- und zu hohe Stickstoffwerte. Die Struktur von **5** wird jedoch durch das Massenspektrum gestützt, das außer dem Molekül-Ion M^+ 237 (^{35}Cl) und dessen Isotopenpeak M^+ 239 (^{37}Cl) keine nennenswerte Fragmentierung zeigt.

Der Pyrenkomplex von **5** bildet schwarze Nadeln. Die drei sehr breiten Charge-transfer-Banden überlappen sich so weit, daß der Komplex nahezu das gesamte Licht des sichtbaren Spektralbereichs absorbiert. Die folgende Tabelle zeigt die Bandenlage des Pyrenkomplexes von **5** im Vergleich mit anderen Polycyanbenzolen.

Charge transfer-Banden der Pyrenkomplexe von Polycyanbenzolen. Wellenlängen in μ , Lösungsmittel Methylenchlorid, wenn nicht anders angegeben

Tetracyan- <i>m</i> -xylool	439 ⁵⁾		
1,2,4,5-Tetracyan-benzol	495 (CHCl ₃) ¹⁶⁾		
Pentacyantoluol	533	411 ⁵⁾	
Chlorpentacyanbenzol	585	520	433
Hexacyanbenzol	637	450 ⁵⁾	

¹³⁾ C. A. Grob und P. W. Schiess, Angew. Chem. **79**, 1 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 1 (1967).

¹⁴⁾ A. F. Ferris, G. E. Johnson und F. E. Gould, J. org. Chemistry **25**, 1813 (1960); A. F. Ferris, J. org. Chemistry **25**, 12 (1960).

¹⁵⁾ H. P. Fischer, C. A. Grob und E. Renk, Helv. chim. Acta **45**, 2539 (1962).

¹⁶⁾ A. S. Bailey, B. R. Henn und J. M. Langdon, Tetrahedron [London] **19**, 161 (1963).

Herrn Prof. Dr. K. Wallenfels danken wir für wertvolle Hinweise und Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für ein Stipendium, der Farbwerke Hoechst AG für die Überlassung von Chemikalien zu danken.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Infracord-Spektralphotometer, Typ 137 NaCl, Elektronenspektren mit einem Cary Modell 14 aufgenommen. NMR-Spektren wurden mit dem A-60-Gerät von Varian aufgenommen, innerer Standard Tetramethylsilan. Alle chemischen Verschiebungen sind in ppm in der τ -Wert-Skala angegeben. Für Massenspektren stand ein Atlas-Gerät CH 4 zur Verfügung.

Bei Polycyanbenzolen können die normalen Verbrennungsmethoden der Elementaranalyse mit zunehmender Anzahl der Cyansubstituenten zu niedrige C-Werte und besonders zu hohe N-Werte⁵⁾ liefern. Die N-Werte einiger Verbindungen wurden deshalb nach der Methode von Kjeldahl bestimmt.

6-Chlor-2,4-bis-[acetyl-äthoxycarbonyl-methyl]-1,3,5-tricyan-benzol (6a): Zu einer Lösung von 2.76 g (0.12 g-Atome) Natrium in 50 ccm absol. Äthanol tropft man 15.6 g (0.12 Mol) Acetessigsäure-äthylester, gibt anschließend 5.13 g (20 mMol) 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyan-benzol⁴⁾ (**2a**) zu und kocht 3 Std. unter Rückfluß. Danach destilliert man das Äthanol i. Vak. ab, versetzt mit Eiswasser, säuert mit verd. Salzsäure an und extrahiert mit Äther. Die organische Phase wird mehrfach mit 5proz. Natriumcarbonatlösung geschüttelt, die vereinigten wäßr. Auszüge werden angesäuert und wieder mit Äther extrahiert. Der Ätherauszug wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird aus Benzol/Petroläther (30–50°) umkristallisiert. Schmp. 137°, Ausb. 58%.

NMR (CCl₄): τ 8.72 (6, t), 8.02 (6, s), 5.62 (4, q), –3.67 (2, s).

C₂₁H₁₈ClN₃O₆ (443.8) Ber. C 56.84 H 4.08 Cl 8.00 Gef. C 56.87 H 3.86 Cl 8.28

6-Chlor-2,4-bis-[acetyl-tert.-butyloxycarbonyl-methyl]-1,3,5-tricyan-benzol (6b): Entsprechend erhält man mit 19.0 g (0.12 Mol) Acetessigsäure-tert.-butylester 4.3 g **6b** (43%). Aus Äthanol rosafarbene Kristalle vom Schmp. 174°.

NMR (CDCl₃): τ 8.55 (18, s), 8.08 (6, s), –3.73 (2, s).

C₂₅H₂₆ClN₃O₆ (500.0) Ber. C 60.06 H 5.24 Cl 7.09 Gef. C 59.87 H 5.47 Cl 7.05

6-Chlor-2,4-bis-[di-äthoxycarbonyl-methyl]-1,3,5-tricyan-benzol (6c): In die eisgekühlte Lösung von 0.30 Mol Natrium-malonsäure-diäthylester in 120 ccm absol. Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)¹⁷⁾ tropft man eine Suspension von 12.8 g (50 mMol) **2a** in 70 ccm HMPT und hält dann 2 Std. auf 80°. Man destilliert anschließend die Hauptmenge des Lösungsmittels auf dem Wasserbad i. Vak. ab, versetzt den Rückstand mit Eiswasser, säuert mit verd. Salzsäure an, extrahiert mit Äther und arbeitet wie vorstehend auf. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 86°, Ausb. 86%.

NMR (CCl₄): τ 8.64 (12, t), 5.62 (8, q), 4.61 (2, s).

C₂₃H₂₂ClN₃O₈ (503.9) Ber. C 54.82 H 4.40 Cl 7.04 N 8.34
Gef. C 55.04 H 4.54 Cl 7.38 N 8.33 (Kjeldahl)

6-Chlor-2,4-diacetonyl-1,3,5-tricyan-benzol (8): 0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure-hydrat werden mit Benzol azeotrop entwässert. Man gibt dann 50 ccm absol. Toluol und 5.0 g (10 mMol) **6b** zu und kocht 4 Std. unter Rückfluß. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. versetzt man den Rückstand mit 20 ccm Äther und röhrt noch einige Std. bei Raumtemperatur.

¹⁷⁾ H. Normant und Th. Cuvigny, Bull. Soc. chim. France 1965, 1881.

Das ausgefallene **8** wird abgesaugt, mit wenig absol. Äther gewaschen und aus wenig warmem absol. Aceton umkristallisiert. Ausb. 0.9 g (30%). Wegen der geringen Beständigkeit der Substanz waren keine befriedigenden Analysenwerte zu erhalten.

IR (in KBr): CN 2260, C=O 1740/cm.

NMR (CDCl_3): τ 7.57 (6, s), 5.65 (4, s).

6-Chlor-1,3,5-tricyan-benzol-diessigsäure-(2,4)-diäthylester (9): In die währ. Suspension von 21.9 g **6c** leitet man 2 Stdn. Wasserdampf ein, kühlt ab, säuert mit verd. Salzsäure an und extrahiert mit Äther. Nach dem Einengen der ätherischen Lösung wird der Rückstand mit 10 ccm Äthanol versetzt. Die beim Stehenlassen im Kühlschrank ausfallenden farblosen Kristalle werden aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 8.9 g (57%), Schmp. 82°.

NMR (CDCl_3): τ 8.70 (6, t), 5.83 (4, s), 5.75 (4, q).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_4$ (359.8) Ber. C 56.75 H 3.92 Cl 9.86 N 11.68

Gef. C 56.68 H 3.94 Cl 9.71 N 11.37 (Kjeldahl)

6-Chlor-1,3,5-tricyan-benzol-bis-oximinoessigsäure-(2,4)-diäthylester (10): Zu der eiskühlten Lösung von 2.0 g (5.6 mMol) **9** in 40 ccm absol. Dimethylformamid gibt man 5 ccm (60 mMol) Äthylnitrit und verschließt den Kolben. Nach eintägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur zieht man das Lösungsmittel i. Vak. (ca. 0.1 Torr) bei ca. 25° Badtemperatur ab, löst den Rückstand in Äther und extrahiert mehrfach mit verd. Salzsäure. Die organische Phase wird getrocknet und der Äther i. Vak. abdestilliert. Der zähflüssige Rückstand bildet gegen Ende der Destillation einen festen, jedoch nicht kristallinen Schaum von **10**, der ohne weitere Reinigung direkt zu **5** umgesetzt wird.

IR (in KBr): OH 3420, CN 2260, C=O 1740/cm.

NMR (CDCl_3): τ 8.63 (6, t), 5.58 (4, q), \sim 0.3 (2, s).

Für das NMR-Spektrum wurde der Rückstand mehrfach mit Chloroform abgedampft.

Chlorpentacyanbenzol (5): Das rohe *Dioxim* **10** wird mit 10 g (48 mMol) *Phosphorpentachlorid* und 60 ccm absol. Äthylchlorid versetzt. Man kocht 12 Stdn. unter Rückfluß, engt i. Wasserstrahlvak. ein und sublimiert anschließend das überschüssige Phosphorpentachlorid bei 100° und 0.1 Torr ab. Der Rückstand wird aus viel absol. Chloroform umkristallisiert. Ausb. 25% (bez. auf **9**). Die farblose Substanz zersetzt sich oberhalb 180°, ohne zu schmelzen.

IR (in KBr): 2250 m, 1550 s, 1390 m, 1370 s, 990 m, 765/cm s.

Massenspektrum s. S. 3367.

$\text{C}_{11}\text{ClN}_5$ (237.6) Ber. C 55.60 Cl 14.92 N 29.48

Gef. C 54.6 Cl 15.3 N 30.6 (Dumas)

[220/70]