

Polycyanbenzole, II¹⁾**Darstellung des Pentacyanphenols und der Halogenpentacyanbenzole aus Hexacyanbenzol**Klaus Friedrich* und Siegfried Oeckl²⁾Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21

Eingegangen am 30. März 1973

Hexacyanbenzol (1) reagiert mit Wasser unter Bildung des stark sauren Pentacyanphenols (2) ($pK_s = -2.9$), aus dem Pentacyananisol (4), sowie Chlor- und Brompentacyanbenzol (3) bzw. (5) leicht zugänglich sind. Aus 3 werden Fluor- und Jodpentacyanbenzol (6) bzw. (7) dargestellt. Die reduktive Enthaloxygenierung von 7 ergibt Pentacyanbenzol (8).

Polycyanobenzenes, II¹⁾**Preparation of Pentacyanophenol and the Halopentacyanobenzenes from Hexacyanobenzene**

Hexacyanobenzene (1) reacts with water to give the strongly acidic pentacyanophenol (2) ($pK_a = -2.9$), which can easily be converted to pentacyanoanisole (4) as well as to chloro- and bromopentacyanobenzene (3) and (5) resp. Fluoro- and iodopentacyanobenzene (6) and (7) resp. are prepared from 3. Reductive dehalogenation of 7 yields pentacyanobenzene (8).

Der geringe Raumbedarf und der durch den rotationssymmetrischen Bau bedingte Fortfall einer sterischen Mesomeriehemmung³⁾ machen die Cyangruppe besonders geeignet, olefinische und aromatische π -Elektronensysteme durch Polysubstitution stark zu beeinflussen. Dies zeigt sich in den Eigenschaften der „Cyankohlenstoffverbindungen“⁴⁾, die seit der Darstellung des Tetracyanäthylens⁵⁾ und der von ihm abgeleiteten Verbindungen Aufsehen erregt haben⁶⁾.

Anlässlich der ersten Darstellung des Hexacyanbenzols (1)⁷⁾ wurde beobachtet, daß diese Verbindung von Nucleophilen leicht angegriffen, z. B. bereits in Wasser oder Alkoholen langsam solvolysiert wird. Durch eine einfachere und ergiebigere Synthese, ausgehend vom 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol⁸⁾, über größere Mengen von 1⁹⁾ verfügend, konnten wir einige Reaktionen dieser Substanz untersuchen.

¹⁾ Als I. Mitteil. soll I. c.⁹⁾ gelten.

²⁾ Teil der Dissertat. von S. Oeckl, Univ. Freiburg i. Br. 1972.

³⁾ W. A. Sheppard in The chemistry of the cyano group (S. Patai Herg.), S. 209, Interscience, London-New York-Sidney 1970.

⁴⁾ T. L. Cairns und B. C. McKusick, Angew. Chem. 73, 520 (1961).

⁵⁾ T. L. Cairns, R. A. Carboni, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, R. E. Heckert, E. L. Little, E. 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).

⁶⁾ E. Ciganek, W. J. Linn und O. W. Webster in I. c.³⁾, S. 423.

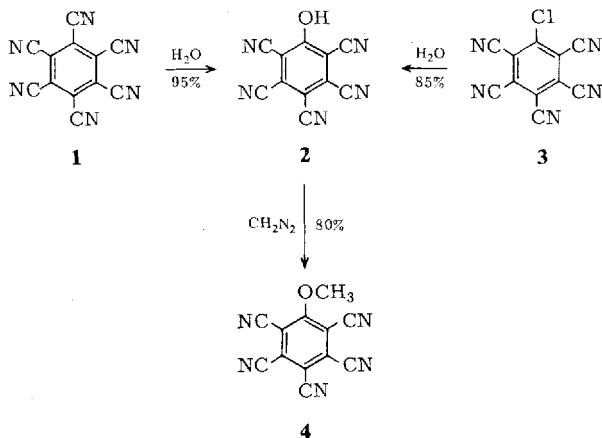
⁷⁾ K. Wallenfels und K. Friedrich, Tetrahedron Lett. 1963, 1223.

⁸⁾ K. Wallenfels, F. Witzler und K. Friedrich, Tetrahedron 23, 1845 (1967), s. a. C. A. 72, 21507 x (1970).

⁹⁾ K. Friedrich und S. Oeckl, Chem. Ber. 103, 3951 (1970).

Pentacyanphenol (2)

Beim Vermischen einer Lösung von **1** in wasserfreiem Dimethoxyäthan oder Dioxan mit Wasser bei Raumtemperatur tritt sofort eine gelbe Fluoreszenz auf, deren Intensität bei längerem Stehenlassen zunimmt. Es zeigte sich jedoch, daß selbst nach mehreren Tagen bei 20°C sich nur sehr wenig **1** mit dem Wasser umgesetzt hatte. Wurde dagegen die Mischung 24 h auf 100°C gehalten, so ließ sich mit Pyren⁷⁾ kein Ausgangsprodukt mehr nachweisen. Beim Eindampfen der stark gelbgrün fluoreszierenden Lösung erhielt man in ca. 95proz. Ausbeute Pentacyanphenol (**2**).



Aus Chlorpentacyanbenzol (**3**)¹⁰⁾ entsteht **2** unter den gleichen Bedingungen wesentlich schneller. Das Phenol enthält je nach Trocknungsbedingungen wechselnde Mengen Wasser und liefert deshalb keine befriedigenden Analysenwerte. Dagegen konnte seine Struktur durch Überführung in das in Wasser schwerlösliche gelbe Silbersalz sowie durch Methylierung mit Diazomethan zum Pentacyananisol (**4**) bewiesen werden. **2** löst sich sehr gut in Wasser mit stark saurer Reaktion. Die graphische¹¹⁾ und rechnerische¹²⁾ Auswertung der UV-spektroskopischen $\text{p}K_s$ -Wert-Messung ergab einen Wert von -2.9 bei 25°C. Ein Vergleich mit 2,4,6-Tricyanphenol ($\text{p}K_s = 1.0$)¹³⁾ zeigt eine beträchtliche Steigerung der Acidität ($\Delta\text{p}K_s = 3.9$) bei der Einführung von zwei *m*-ständigen Cyangruppen.

Halogenpentacyanbenzole

Der Austausch von Hydroxygruppen gegen Chlor in Nitrophenolen oder stickstoffhaltigen 6-Ring-Heterocyclen gelingt mit Phosphorpentachlorid¹⁴⁾ oder Phosphoroxidchlorid in Gegenwart tertiärer Amine¹⁵⁾. Diese Methoden lassen sich auch auf

¹⁰⁾ K. Friedrich und H. Straub, Chem. Ber. **103**, 3363 (1970).

¹¹⁾ G. Schwarzenbach und H. Suter, Helv. Chim. Acta **24**, 617 (1941).

¹²⁾ B. N. Mattoo, Trans. Faraday Soc. **52**, 1462 (1956).

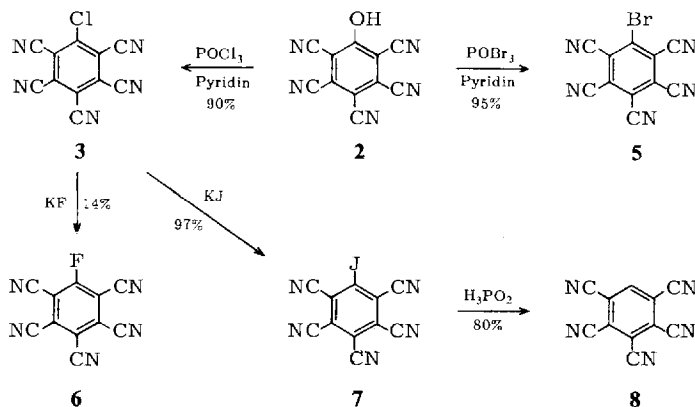
¹³⁾ K. Dimroth und K. J. Kraft, Angew. Chem. **76**, 433 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 384 (1964).

¹⁴⁾ R. Stroh in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. V/3, S. 924, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962.

¹⁵⁾ G. P. Sharnin, B. J. Buzykin, V. V. Nurgatin und J. E. Moissak, Zh. Org. Khim. **3**, 82 (1967) [C. A. **66**, 94749 (1967)].

Polycyanphenole anwenden¹⁶⁾. Das früher anders¹⁰⁾ dargestellte Chlorpentacyanbenzol (3) erhielten wir aus Pentacyanphenol (2) mit Phosphoroxidchlorid/Pyridin in einer Ausbeute von 90%. Entsprechend entstand aus 2 bei Anwendung von Phosphoroxidbromid/Pyridin das Brompentacyanbenzol (5) in 95proz. Ausbeute. Durch nucleophilen Austausch mit Kaliumfluorid in Diglyme bzw. mit Kaliumjodid in Aceton entstehen aus 3 das Pentacyanfluorbenzol (6) bzw. das Pentacyanjodbenzol (7). Die letztere Reaktion erfolgt mit bemerkenswerter Leichtigkeit; sie ist bereits nach wenigen Minuten bei 20°C beendet.

Die Jodverbindung 7 setzt sich bei 20°C mit unterphosphoriger Säure unter Austausch des Halogens gegen Wasserstoff um. Es entsteht in 80proz. Ausbeute das bereits auf anderem Wege dargestellte Pentacyanbenzol (8)¹⁷⁾.



Mit sinkender Elektronegativität des Halogens verschiebt sich erwartungsgemäß die längstwellige Charge transfer-Bande der Pyrenkomplexe der Halogenpentacyanbenzole nach kürzeren Wellenlängen. Zum Vergleich sind in der folgenden Tabelle die Werte der Pyrenkomplexe von 1, 2 und 4 mit aufgenommen.

Charge transfer-Banden der Pyrenkomplexe von Polycyanbenzolen.
Wellenlängen in nm, Lösungsmittel Methylenchlorid

Fluorpentacyanbenzol	(6)	614	Hexacyanbenzol	(1)	637 ¹⁾
Chlorpentacyanbenzol	(3)	585 ¹⁰⁾	Pentacyananisol	(4)	557
Brompentacyanbenzol	(5)	575	Pentacyanphenol	(2)	528
Jodpentacyanbenzol	(7)	527			

Herrn Prof. Dr. K. Wallenfels danken wir für wertvolle Hinweise und Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ein Stipendium, der Farbwerke Hoechst AG für großzügige Chemikalienspenden und der Sandoz AG, Basel, für die Ausführung der Mikroanalysen.

¹⁶⁾ K. Friedrich und L. Bucsis, unveröffentl. Versuche.

¹⁷⁾ P. Neumann, Dissertat. Univ. Freiburg i. Br. 1967.

Experimenteller Teil

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Infracord-Spektrometer, Typ 137 NaCl, Elektronenspektren mit einem Cary Modell 14 M-50 aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit dem A-60-Gerät von Varian aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm in der τ -Skala angegeben, innerer Standard Tetramethylsilan.

1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol¹⁸⁾: 52 g 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol⁸⁾ (0.2 mol) wurden mit 80 g (1.38 mol) Kaliumfluorid und ca. 250 ml absol. Benzol gemischt. Unter Rühren destillierte man die Hälfte des Benzols ab, worauf frisches Benzol zugegeben und nun vollständig bis zur Trockne destilliert wurde. Nach Zugabe von 250 ml absol. Diglyme wurde zur Entfernung des restlichen Benzols bis Sdp. 155°C destilliert und dann die Mischung unter strengem Feuchtigkeitsausschluß 24 h unter Rühren rückfließend gekocht. Im Rotationsverdampfer bei 50–60°C Badtemp./0.1 Torr, zuletzt mit Kühler bei max. 120°C/0.05–0.01 Torr, wurde das Solvens völlig entfernt. Das Produkt wurde nun direkt an einen in den Kolben ragenden Kühlfinger in einem Temperaturbereich von 130–200°C/0.01 Torr sublimiert. Man erhielt so 34 g (81%) Trifluorverbindung, zur Weiterverarbeitung genügend rein, Schmp. (aus Chloroform) 148–149°C (Lit.⁸⁾: 148–150°C). Absolutes Fernhalten von Feuchtigkeit ist für das Gelingen der Synthese unerlässlich.

Hexacyanbenzol (1): Vorschrift s. l. c.⁹⁾.

Pentacyanphenol (2): 5.0 g (22 mmol) **1** wurden in 500 ml reinem Dioxan nach Zugabe von 150 ml Wasser 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach Eindampfen i. Vak. hinterblieben 5.0 g gelbe Blättchen (95%, ber. auf Monohydrat), die sich ab 210°C unter Grünfärbung zersetzten. Zum Umkristallisieren eignet sich Chloroform/Aceton (1:1), jedoch konnte auch bei längerem Trocknen kein Präparat konstanten Wassergehaltes erhalten werden.

IR (in KBr): 3400, 2260, 1610, 1500, 1450, 1270, 775 cm⁻¹.

Das Silbersalz von **2** fiel aus wäbr. Lösungen nach Zugabe von Silbernitrat als schwerlöslicher gelber Niederschlag aus, Ausb. 100%.

IR (in KBr): 2220, 1570, 1490, 1435, 1260, 770 cm⁻¹.

Ag[C₁₁N₅O] (325.9) Ber. C 40.54 N 21.49 Ag 33.11 Gef. C 40.7 N 20.9 Ag 31.9

Pentacyananisole (4): 0.5 g (2.1 mmol) **2** in 80 ml Dimethoxyäthan wurden bei 20°C portionsweise mit äther. Diazomethanolösung versetzt. Dabei färbte sich die Mischung unter schwachem Aufschäumen rot. Nach 30 min bei 20°C wurden die Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert; der dunkelbraune Rückstand lieferte aus Chloroform/Aceton (1:1) 0.4 g (80%) blaßgelbe Blättchen mit Zers.-P. 230°C. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz an einer Säule mit saurem Al₂O₃ Woelm, Akt.-St. I, und Essigester als Laufmittel chromatographiert.

IR (in KBr): 2250, 1570, 1480, 1400, 1345, 1190, 975, 870, 770 cm⁻¹. -- NMR (in DMSO-d₆): τ = 5.40 (s).

C₁₂H₃N₅O (233.2) Ber. C 61.72 H 1.29 N 30.04 Gef. C 62.1 H 1.8 N 29.3

Chlorpentacyanbenzol (3): Die Lösung von 4.5 g (19 mmol) **2** in 20 ml frisch dest. Phosphoroxidchlorid wurde mit 3 ml absol. Pyridin versetzt. Nachdem 5 min auf Rückflußtemp. gehalten worden war, ließ man abkühlen und goß auf Eis. Nach 45 min Rühren wurde der Niederschlag abfiltriert und i. Vak. über Kaliumhydroxid getrocknet: 4.0 g (90%) rohes **3**,

¹⁸⁾ Modifiziertes Verfahren nach H. Straub, Diplomarb. Univ. Freiburg i. Br. 1969.

das entweder aus Chloroform/Aceton (1:1) umkristallisiert oder bei 150°C/0.05 Torr sublimiert wurde. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Spektren-Vergleich mit einer authent.¹⁰⁾ Probe.

IR (in KBr): 2250, 1550, 1390, 1290, 1240, 990, 835, 810, 765 cm^{-1} . (Die Angabe 1370/ cm^{-1} in l. c.¹⁰⁾ beruht auf einem Ablesefehler.)

Brompentacyanbenzol (5): 3.0 g (14 mmol) **2** wurden in 100 ml absol. Dimethoxyäthan zusammen mit 6.0 g (21 mmol) Phosphoroxidbromid und 2 ml absol. Pyridin 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in 900 ml Eiswasser eingerührt, der Niederschlag nach 1 h abgesaugt, mit wenig warmem Wasser gewaschen und i. Vak. über Kaliumhydroxid getrocknet. Man erhielt 3.4 g (95%) hellgraues Pulver; aus absol. Äthylenchlorid: Zers.-P. 220°C.

IR (in KBr): 2250, 1550, 1400, 1255, 1240, 980, 835, 770 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{BrN}_5$ (282.1) Ber. C 46.83 Br 28.36 N 24.83 Gef. C 46.4 Br 28.3 N 24.7

Pentacyanfluorbenzol (6): 2.0 g (34 mmol) Kaliumfluorid und 1.0 g (4 mmol) **3** wurden wie bei der Darstellung des Trifluorotricyanbenzols (s. o.) durch azeotrope Destillation mit Benzol entwässert und nach Zugabe von 30 ml absol. Diglyme vom restlichen Benzol vollständig befreit. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß (Luftkühler mit Trockenrohr) wurde bei 70–80°C/0.5 Torr eingedampft und das Produkt direkt aus dem Reaktionskolben an einen eingesetzten Kühlfinger sublimiert. Die Temp. wurde dabei innerhalb von 85 h langsam von 165 auf 200°C bei 0.01 Torr gesteigert. Ausb. 0.13 g (14%) eines blaßgelben Pulvers. Aus viel absol. Chloroform farblose Kristalle, Zers.-P. 240°C.

Die Reaktion gelingt nur bei absolutem Feuchtigkeitsausschluß!

IR (in KBr): 2250, 1550, 1450, 1430, 1330, 1260, 1090, 890, 840, 765 cm^{-1} .

C_{11}FN_5 (221.2) Ber. C 59.72 F 8.59 N 31.67 Gef. C 59.1 F 8.4 N 31.3

Pentacyanjodbenzol (7): 2.0 g (8 mmol) **3** wurden in 80 ml absol. Aceton zusammen mit 2.0 g (12 mmol) Kaliumjodid 1 h bei 20°C gerührt. Beim Eingießen der dunkelbraunen Lösung in 700 ml Eiswasser, wenig Salzsäure enthaltend, entstand ein flockiger Niederschlag, der abgesaugt und i. Vak. über Kaliumhydroxid getrocknet wurde: 2.7 g (97%) hellgelbes Pulver, aus wenig Acetonitril (2 ml/g) umkristallisierbar, Zers.-P. 230°C unter Grünfärbung.

IR (in KBr): 2250, 1530, 1390, 1250, 1225, 830, 730 cm^{-1} .

C_{11}JN_5 (329.1) Ber. C 40.14 J 38.57 N 21.29 Gef. C 40.3 J 38.0 N 22.0

Pentacyanbenzol (8): 1.0 g (3 mmol) **7** wurde in 60 ml reinem Aceton bei 20°C mit 2 ml 60proz. unterphosphoriger Säure versetzt. Nach 1 h wurde das Aceton i. Vak. entfernt, der breiige Rückstand mit 30 ml Wasser verrührt, abgesaugt und nach Waschen mit 20 ml Wasser i. Vak. getrocknet. Man erhielt so 0.5 g (80%) **8** als hellgraues Kristallpulver. Aus Äthylenchlorid Kristalle vom Zers.-P. 290°C, Identifizierung durch IR-Vergleich mit einer authent. Probe¹⁷⁾. — NMR (in DMSO- D_6): $\tau = 1.08$ (s).

[113/73]