

Eine neue Synthese und die Kristallstrukturanalyse von „Krokonat-Blau“, 1,2,4-Tris(dicyanomethylen)krokonat

Jürgen Auch^a, Gerhard Baum^b, Werner Massa^b und Gunther Seitz^{*a}

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg^a,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Fachbereich Chemie der Universität Marburg^b,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 10. April 1987

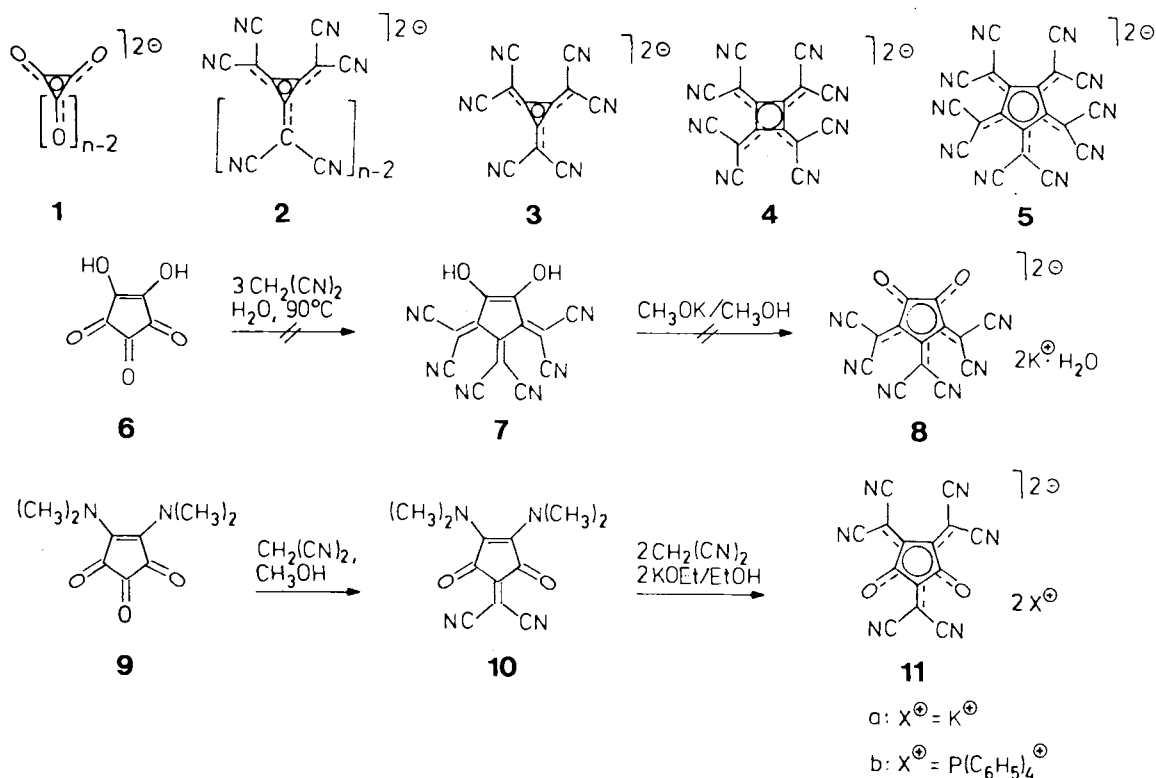
Bei der Reaktion des Krokonsäurediamids **9** mit Malondinitril in Methanol entsteht das Kondensationsprodukt **10**, dessen Dimethylaminofunktionen durch das Anion des Malondinitrils substituiert werden unter Bildung des Kaliumsalzes des Pseudooxokohlenstoff-Dianions **11a**, des sogenannten „Krokonat-Blau“. Im Gegensatz zu früheren Befunden beweist die Röntgenstrukturanalyse von **11b**, daß die Dicyanomethylen-Substituenten des Dianions in 1,2,4-Position des Fünfringsystems angeordnet sind.

A New Synthesis and the Crystal Structure Analysis of "Croconate Blue", 1,2,4-Tris(dicyanomethylene)croconate

Reaction of the croconic acid diamide **9** with malononitrile in methanol leads to the condensation product **10**, in which the two dimethylamino groups can be replaced by the anion of malononitrile to yield the potassium salt of the pseudooxocarbon dianion, so-called "Croconate Blue" **11a**. Contrary to earlier findings, the structure of **11b**, proved by X-ray diffraction, shows that the dicyanomethylene substituents of the dianion are located in 1,2,4-position of the five-membered ring.

Pseudooxokohlenstoff-Dianionen der allgemeinen Formel $C_n[C(CN)_2]_n^{2-}$ **2**¹⁾ stellen Varianten der Oxokohlenstoff-Dianionen $C_nO_n^{2-}$ **1**²⁾ dar, in denen die Sauerstofffunktionen durch Dicyanomethylengruppen ersetzt sind. Interessante Vertreter dieser Serie sind das Hexacyantrimethylencyclopropandiid (**3**)³⁾ und das Octacyantetramethylencyclobutandiid (**4**)^{4,5)}, die kürzlich erstmals dargestellt werden konnten und auf Grund ihrer ungewöhnlichen Stabilität und wegen

ihrer elektrochemischen Eigenschaften³⁻⁷⁾ breite Beachtung gefunden haben. Im Gegensatz dazu konnte in der C₅-Reihe der Ersatz der Sauerstoffatome durch die Dicyanomethylenfunktion lediglich bis zur dreifachen Substitution vorangetrieben werden⁸⁾, das persubstituierte Dianion **5** ist bisher unbekannt. Fatiadi beschrieb vor einiger Zeit den überraschenden Befund⁸⁾, daß Krokonsäure (**6**) in wäßriger Lösung bei ca. 90°C mit überschüssigem Malondinitril zur intensiv



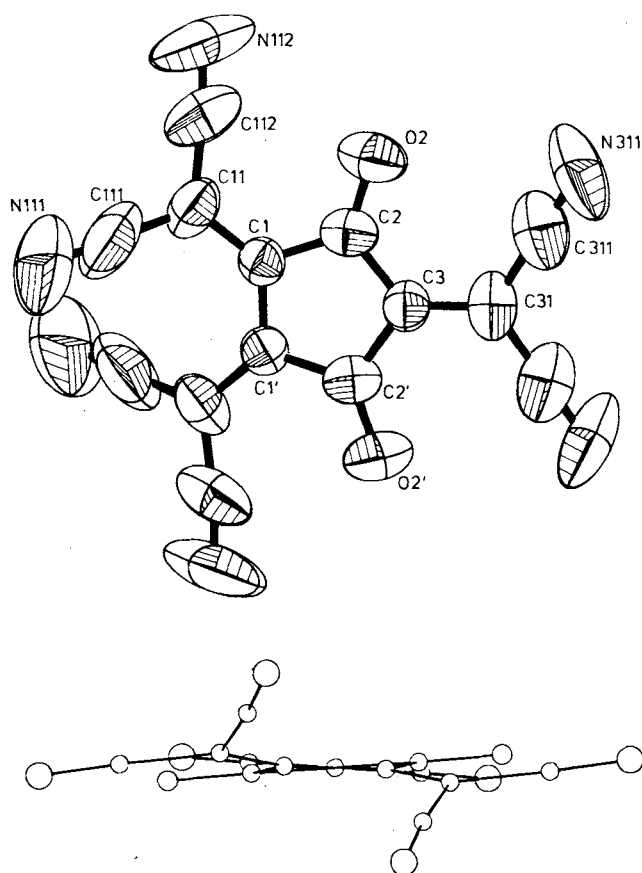


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung¹⁰⁾ eines Dianions von **11b** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Darunter Projektion aus Richtung der C_2 -Achse

blauen 1,2,3-Tris(dicyanmethylen)krokonsäure (**7**) kondensieren soll, die mit Kaliummethanolat in Methanol in das grünblaue Kaliumsalz **8**, von Fatiadi als „Croconate Blue“, hier als „Krokonat-Blau“ bezeichnet, übergeführt werden kann.

Im Rahmen von Versuchen zur Synthese des Pseudooxokohlenstoff-Dianions **5** fanden wir, daß bei der Reaktion von Krokonsäurediamid **9**⁹⁾ mit Malondinitril lediglich die zentrale Carbonylfunktion substituiert wird unter Bildung des Kondensationsprodukts **10**. Die beiden Dimethylamino-Gruppen in **10** stellen jedoch ausreichend reaktive Fluchtgruppen dar und können in einer sich anschließenden, nucleophilen Austauschreaktion vom Malondinitril-Anion glatt verdrängt werden. Dabei entsteht in sehr guter Ausbeute ein tiefblaues Kaliumsalz **11a**, dessen analytische und spektrometrische Daten zu unserer Überraschung mit denen von „Krokonat-Blau“ innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Da anhand der vorliegenden spektroskopischen Befunde aber nicht eindeutig zu entscheiden war, ob Konstitution **8** oder **11** für „Krokonat-Blau“ zutreffend ist, haben wir das Problem mittels Röntgenstrukturanalyse gelöst.

Entsprechend der zentrosymmetrischen Raumgruppe liegen im Kristall neben dem in Abb. 1 dargestellten Dianion, das selbst C_2 -Symmetrie besitzt, und den kristallographisch symmetriellosen Ph_4P -Kationen auch die Enantiomeren vor (Abb. 2). Die Geometrie der Kationen bietet keine Besonderheiten und wird deshalb nicht diskutiert.

Der fünfgliedrige Ring des Dianions ist einschließlich der CO-Funktionen nahezu eben. Die größten Abweichungen von einer „besten“ Ebene treten bei C1 und C1' auf, die infolge der sterischen Wechselwirkung der benachbarten $C(CN)_2$ -Gruppen um 0.07 Å nach „oben“ (vgl. Abb. 1) bzw.

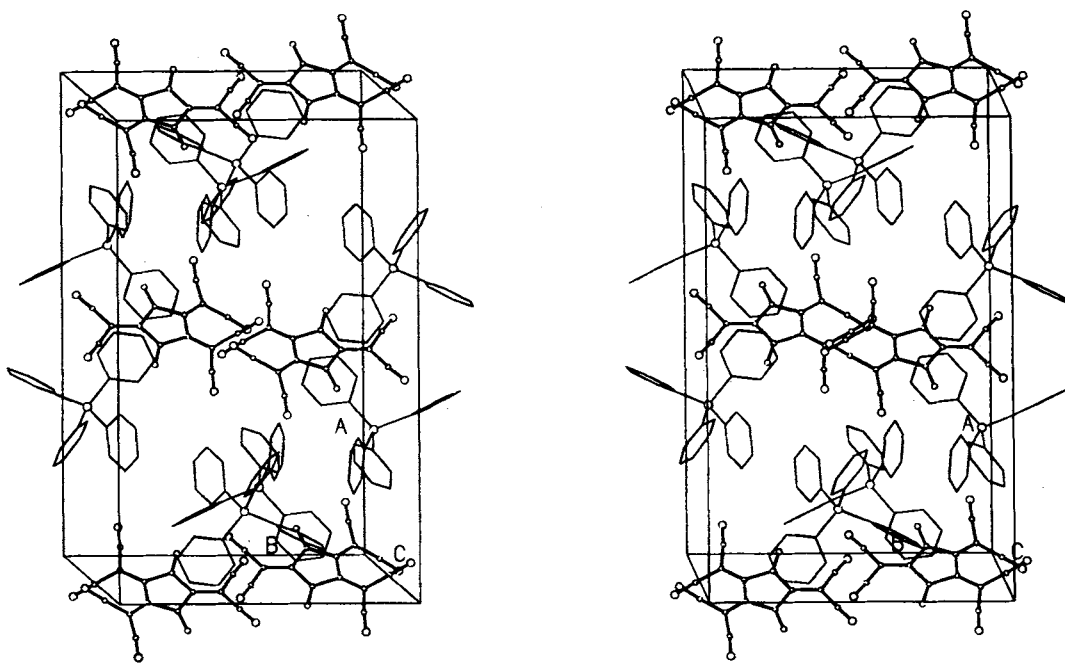


Abb. 2. Stereo-Zeichnung einer Elementarzelle von **11b**

„unten“ ausgelenkt werden. Die Abbiegung der C1–C11-Bindung aus der Ringebeine zeigt sich in einem Torsionswinkel C3–C2–C1–C11 von $168.9(4)^\circ$. Die Atome N111 und N111' gehen sich durch besonders starke Verdrehung an der C1–C11-Achse aus dem Wege [Torsionswinkel C2–C1–C11–C111 $156.9(4)^\circ$]. Dagegen ist die entsprechende C(CN)₂-Gruppe an C3 nur geringfügig aus der Ringebeine gedreht [Torsionswinkel C2–C3–C31–C311 $7.2(7)^\circ$]. Von den endocyclischen C–C-Bindungen ist trotz der sterischen Hinderung die Bindung C1–C1' mit 1.42 Å etwas kürzer als die beiden anderen (C1–C2 1.46 und C2–C3 1.45 Å). Wie bei vergleichbaren Pseudooxokohlenstoff-Dianionen sind die semicyclischen C–C-Bindungen dagegen deutlich verkürzt (Mittel 1.37 Å). Wegen der z. T. besonders hohen und anisotropen thermischen Schwingungsparameter der C–CN-Funktionen ist mit einer starken Verfälschung der Bindungslängen in diesen Gruppen zu rechnen. Eine Korrektur nach dem „riding-Modell“⁽¹¹⁾ führte nicht in allen Fällen zu vernünftigen Werten, so daß auf die Diskussion der Geometrie dieser Gruppen verzichtet werden muß.

Die Kationen und Anionen sind in abwechselnden Schichten, die senkrecht zur *a*-Richtung liegen, angeordnet (Abb. 2). Dabei kommen sich die in den Schichten schräg liegenden, durch die Gleitspiegelung gegeneinander versetzten, aber parallel orientierten Dianionen mit ihren CN-Funktionen z. T. recht nahe: N111...C111' 3.17, N111...N111' 3.27, N112...N111' 3.73, N311...C311' 3.41 Å, wenn man mit der Summe der Van-der-Waals-Radien N...N von 3.2 Å vergleicht.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung dieser Untersuchungen, der BASF AG, der Hoechst AG und der Bayer AG für großzügige Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

[3,4-Bis(dimethylamino)-2,5-dioxo-3-cyclopenten-1-yliden]malononitril (**10**): Eine Suspension von 196 mg (1.0 mmol) **9** in 5 ml getrocknetem Methanol wird mit 67 mg (1.0 mmol) Malononitril versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, zweimal mit je 2 ml eiskaltem Methanol gewaschen und durch Umkristallisation aus getrocknetem Aceton gereinigt; Ausb. 238 mg (97%), dunkelbraune, metallisch glänzende Nadeln vom Schmp. $215-216^\circ\text{C}$ (Aceton). – IR (KBr): 3040 cm^{-1} (w), 2930 (w), 2218, 1628, 1609, 1535, 1510, 1466 (w), 1450 (w), 1401, 1211, 1198, 1143, 1093 (w), 924, 862 (w), 745 (w), 610 (w), 558. – UV (CH₃OH): λ_{max} (lg ϵ) = 258 nm (3.93), 436 (3.83), 538 (4.24). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 257 nm (4.15), 292 (3.97), 434 (4.07), 546 (4.43). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.32 (s; 12H, NCH₃). – ¹³C-NMR [CD₃NO₂, unter Zusatz von Relaxationsreagenz Cr(III)-(acetylacetonat)₃]: δ = 175.8, 152.8, 151.1 (Fünfring-C), 115.5 (CN), 66.8 [C(CN)₂], 42.8 (NCH₃). – MS (70 eV): m/z = 244 (100%, M⁺).

C₁₂H₁₂N₄O₂ (244.3) Ber. C 59.01 H 4.95 N 22.94
Gef. C 58.98 H 4.88 N 22.82

Dikalium-[4-(dicyanmethylen)-3,5-dioxo-1-cyclopenten-1,2-diyl]bis(dicyanmethanid) (**11a**): Zu einer Suspension von 488.5 mg (2.0 mmol) **10** in 20 ml getrocknetem Ethanol wird eine Lösung von 165 mg (4.2 mmol) Kalium und 278 mg (4.2 mmol) Malono-

nitril in 8 ml getrocknetem Ethanol schnell zugetropft. Die sofort auftretende Rotfärbung schlägt in wenigen Sekunden nach Blau um. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 45 min unter Rückfluß erhitzt. Die entstandene Suspension wird auf Raumtemp. abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt, dreimal mit je 10 ml Dichlormethan sowie einmal mit 5 ml eiskaltem Methanol gewaschen und mehrmals aus Wasser umkristallisiert; Ausb. 519 mg (72%); grüne, metallisch glänzende Kristallbüschel. Schmp.: ab 180°C Farbvertiefung, bis 350°C keine Veränderung (H₂O). – IR (KBr): 3600 bis 3300 cm^{-1} (br), 2210, 1665, 1617, 1571, 1483, 1465 (sh), 610, 579. – UV (H₂O): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (4.14), 233 (3.99), 282 (4.10), 319 (4.10), 382 (4.10), 399 (4.11), 525 (sh; 4.25), 599 (4.78). – ¹³C-NMR (D₂O): δ = 178.5, 148.1, 139.5 (Fünfring-C), 120.3, 120.1, 118.6 (CN), 55.11, 55.08, 53.3 [C(CN)₂].

K₂[C₁₄N₆O₂] · 2.5 H₂O (407.4) Ber. C 41.27 H 1.24 N 20.63
Gef. C 41.32 H 1.42 N 20.65

Bis(tetraphenylphosphonium)-[4-(dicyanmethylen)-3,5-dioxo-1-cyclopenten-1,2-diyl]bis(dicyanmethanid) (**11b**): Zur Lösung von 90 mg (0.25 mmol) **11a** in 5 ml dest. Wasser gibt man eine kalt gesättigte Lösung von 525 mg (1.25 mmol) Tetraphenylphosphonium-bromid in 25 ml dest. Wasser. Der nach 10 min entstandene Niederschlag wird abgesaugt, dreimal mit je 1 ml Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält quaderförmige, metallisch glänzende, violette Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind; Ausb. 178 mg (74%), Schmp. 218°C (Methanol). – IR (KBr): $3600-3300\text{ cm}^{-1}$ (br), 3060 (w), 2920 (w), 2194, 1662, 1608, 1583, 1567, 1460, 1441, 1436, 1340 (w), 1318 (w), 1278 (w, sh), 1270 (w), 1185 (w), 1165 (w), 1109, 1077 (w), 999, 932 (w), 859 (w), 839 (w), 798 (w), 762, 758, 729, 695, 604, 598, 578 (w), 528, 440. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 269 nm (4.30), 276 (4.29), 320 (4.10), 387 (4.09), 408 (4.15), 513 (4.16), 618 (4.77).

C₆₂H₄₀N₆O₂P₂ (963.0) Ber. C 77.33 H 4.19 N 8.73
Gef. C 77.09 H 4.35 N 8.67

Röntgenstrukturanalyse*) von **11b** (C₆₂H₄₀N₆O₂P₂): Ein schwarz-roter, metallisch glänzender säulenförmiger Einkristall von **11b** (ca. $0.25 \times 0.4 \times 0.9\text{ mm}^3$) wurde auf einem 4-Kreis-Diffraktometer (CAD 4, Enraf-Nonius) mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung vermessen: Raumgruppe C2/c, Z = 4, Gitterkonstanten: $a = 2308.8(3)$, $b = 1454.7(7)$, $c = 1540.8(9)\text{ pm}$, $\beta = 98.63(8)$, $V = 5116\text{ Å}^3$, $d_c = 1.250\text{ g cm}^{-3}$. Insgesamt wurden 5890 Reflexe im Bereich von $\Theta = 2-22^\circ$ registriert, von denen 2341 unabhängige mit $F_o > 3\sigma$ verwandt wurden.

Die Struktur konnte mit Direkten Methoden gelöst und im Block-Diagonalmatrix-Verfahren auf $R_w = 0.039$ verfeinert werden [Gewichte $w = 1/\sigma^2(F_o)$]. Dabei wurden alle schwereren Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren versehen. Die Wasserstoffatome konnten zwar sämtlich in einer Differenzfouriersynthese lokalisiert werden, wurden jedoch mit idealisierter Geometrie [$d(\text{C}-\text{H}) = 0.95\text{ Å}$] auf ihren Bindungspartnern „reitend“ mitberechnet. Ihre Temperaturfaktoren wurden gruppenweise gemeinsam isotrop verfeinert, wobei jeweils alle H-Atome des PPH₄-Kations mit etwa gleichem Abstand zum zentralen P-Atom in eine Gruppe gelegt wurden. Die Rechnungen erfolgten im System SDP⁽¹²⁾ und SHELX 76⁽¹³⁾. Die resultierenden Atomparameter sind in Tab. 1, Bindungslängen und -winkel in Tab. 2 aufgeführt. Die höchste Restelektronen-Dichte beträgt 0.33 e/Å^3 , die Zahl der verfeinerten Parameter ist 340.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52413, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Atomkoordinaten (ohne H-Atome) und äquivalente Temperaturfaktoren für 11b. In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale. $B_{\text{äq}} = 8/3\pi^2 \sum_i U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$

Atom	x	y	z	$B_{\text{äq}}$
C1	1.0188(1)	.1345(2)	.2174(2)	4.4(2)
C11	1.0370(1)	.0638(3)	.1687(2)	6.4(2)
C111	1.0074(3)	-.0208(4)	.1587(4)	11.9(4)
N111	.9809(3)	-.0884(3)	.1436(4)	18.4(5)
C112	1.0804(2)	.0744(3)	.1140(3)	8.7(3)
N112	1.1166(2)	.0752(3)	.0721(3)	14.8(4)
C2	1.0346(1)	.2297(2)	.2018(2)	4.7(2)
O2	1.0701(1)	.2548(2)	.1550(1)	7.2(1)
C3	1.0000	.2884(3)	.2500	4.7(2)
C31	1.0000	.3826(3)	.2500	6.0(3)
C311	1.0304(2)	.4346(3)	.1931(3)	8.1(3)
N311	1.0533(2)	.4795(3)	.1477(3)	11.8(3)
P	.3155(0)	.0705(1)	.5639(1)	4.79(4)
C41	.2632(1)	.0561(2)	.4668(2)	4.8(2)
C42	.2682(1)	.1038(2)	.3912(2)	6.0(2)
C43	.2269(2)	.0911(3)	.3177(3)	7.8(3)
C44	.1806(2)	.0332(3)	.3213(3)	7.9(3)
C45	.1756(1)	-.0143(3)	.3958(3)	7.2(2)
C46	.2170(1)	-.0045(2)	.4691(2)	6.0(2)
C51	.3461(1)	-.0400(2)	.5932(2)	4.9(2)
C52	.3560(1)	-.1008(3)	.5278(2)	6.2(2)
C53	.3839(1)	-.1830(3)	.5483(3)	7.1(3)
C54	.4024(1)	-.2058(3)	.6341(3)	7.0(2)
C55	.3924(1)	-.1468(3)	.6996(3)	7.0(2)
C56	.3642(1)	-.0641(2)	.6795(2)	5.9(2)
C61	.2815(1)	.1189(2)	.6508(2)	4.9(2)
C62	.3167(1)	.1508(2)	.7254(2)	5.7(2)
C63	.2924(2)	.1893(2)	.7933(2)	6.5(2)
C64	.2325(2)	.1962(2)	.7871(3)	7.1(3)
C65	.1974(2)	.1664(2)	.7135(3)	6.8(2)
C66	.2210(1)	.1273(2)	.6448(2)	5.6(2)
C71	.3716(1)	.1479(2)	.5416(2)	4.7(2)
C72	.3655(1)	.2418(2)	.5513(2)	6.0(2)
C73	.4068(1)	.3012(3)	.5281(2)	6.6(2)
C74	.4543(1)	.2675(3)	.4947(2)	6.6(2)
C75	.4605(1)	.1756(3)	.4854(2)	7.5(2)
C76	.4200(1)	.1155(2)	.5091(2)	6.3(2)

Tab. 2. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in 11b
Mit * markierte Werte sind vermutlich stärker verfälscht durch anisotrope Schwingung

C1 - C1'	1.422(4)	C1' - C1 - C2	108.1(4)
- C11	1.374(5)	C1 - C2 - C3	107.7(4)
- C2	1.462(4)	C2 - C3 - C2'	107.7(4)
C2 - O2	1.227(4)	C1 - C2 - O2	125.8(4)
- C3	1.448(4)	C3 - C2 - O2	126.5(4)
C3 - C31	1.369(7)		
- C2'	1.448(4)		
<hr/>			
C11 - C111	1.405(7)	C111 - C11 - C112	114.0(4)
- C112	1.413(6)	C11 - C111 - N111	174.3(7)
C111 - N111	1.163(8)*	C11 - C112 - N112	174.0(5)
C112 - N112	1.131(6)*	C311 - C31 - C311'	115.6(5)
C31 - C311	1.421(5)	C31 - C311 - N311	177.1(6)
C311 - N311	1.143(6)*		

CAS-Registry-Nummern

9: 36393-88-1 / 10: 99051-86-2 / 11a: 72893-87-9 / 11b: 108816-39-3 / Malononitril: 109-77-3

- 1) Zusammenfassungen: A. J. Fatiadi, *New Bond-Delocalized (Dicyanomethylidene)croconate Derivatives: "Croconate Violet" and "Croconate Blue" in Oxocarbons* (R. West, Ed.), Academic Press, New York 1980. — G. Seitz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **28** (1980) 804.
- 2) Zusammenfassungen: A. H. Schmidt, *Chem. Unserer Zeit* **16** (1982) 57, und dort zit. Lit.; R. West, *Oxocarbons*, Academic Press, New York 1980; R. West, *Isr. J. Chem.* **20** (1980) 300; A. H. Schmidt, *Synthesis* **1980**, 961; F. Serratos, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 170.
- 3) T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 610.
- 4) B. Gerecht, T. Kämpchen, K. Köhler, W. Massa, G. Offermann, R. E. Schmidt, G. Seitz, R. Sutrisno, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2714; G. Seitz, R. Sutrisno, B. Gerecht, G. Offermann, R. Schmidt, W. Massa, *Angew. Chem.* **94** (1982) 290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 282.
- 5) R. West, T. A. Blinka, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 1567.
- 6) V. Busetti, B. Lunelli, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 2052, und dort zit. Lit.
- 7) L. M. Doane, A. J. Fatiadi, *Angew. Chem.* **94** (1982) 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 635; *J. Electroanal. Chem.* **135** (1982) 193.
- 8) A. J. Fatiadi, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2586; *J. Org. Chem.* **45** (1980) 1338.
- 9) G. Seitz, W. Klein, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **305** (1972) 683.
- 10) C. K. Johnson, *ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Report ORNL-3794, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- 11) W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Crystallogr.* **17** (1964) 142.
- 12) Enraf-Nonius, *Structure Determination Package*, Delft 1982.
- 13) G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.

[120/87]