

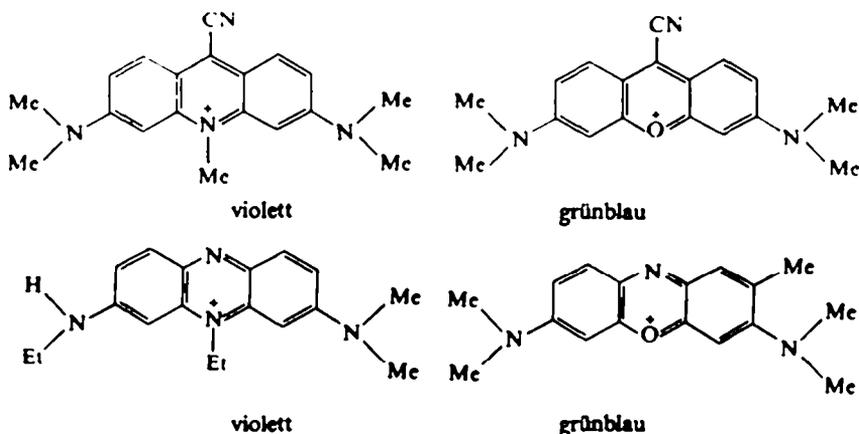
1,3,5-TRICHLOR-2,4,6-TRICYAN-BENZOL UND 1,3,5-TRIFLUOR-2,4,6-TRICYAN-BENZOL*

K. WALLENFELS, F. WITZLER und K. FRIEDRICH
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

(Received in Germany 25 July 1966 accepted for publication 12 August 1966)

Zusammenfassung—Die Darstellung der im Titel genannten Verbindungen wird beschrieben. Bei der Umsetzung der Chlorverbindung mit Aminen entstehen je nach Reaktionsbedingungen und Art des Amins Mono-, Di- und Trisubstitutionsprodukte. Dagegen liefert die Fluorverbindung infolge ihrer höheren Reaktivität mit den untersuchten Aminen sofort das entsprechende Trisubstitutionsprodukt. Ausserdem wird die Reaktion mit Benzylmercaptan und Natriumazid beschrieben.

P. EHRlich bemerkte 1913 in einer Arbeit über die Pyronin- und Acridiniumfarbstoffe:¹



“Die Atomgruppe $\equiv\text{C}-\text{CN}$ in orthochinoiden Farbstoffen übt auf die Nuance den gleichen Einfluss aus wie ein Ringstickstoff $=\text{N}-$.”

In einer Reihe von Untersuchungen auf dem Gebiet der Cyankohlenstoffchemie² haben wir dieses Prinzip der Analogie von Stickstoff und cyansubstituiertem Kohlenstoff weiter verfolgt und es bei der Betrachtung nicht nur von spektroskopischen Qualitäten sondern auch von solchen der chemischen Reaktivität als fruchtbar gefunden. Wir werden hierauf in nachfolgenden Veröffentlichungen noch mehrfach zurückkommen. In dieser Arbeit beschreiben wir die Synthese von Halogenderivaten

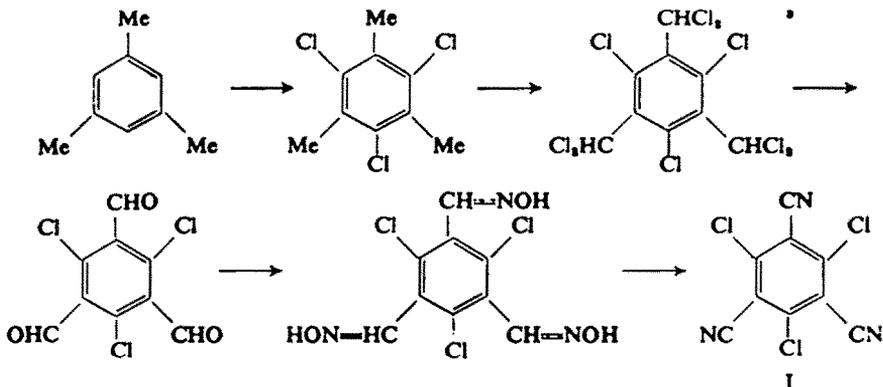
* Dem Freund und Förderer unserer Arbeiten Prof. Dr. Heinrich Ruschig zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ P. Ehrlich und L. Benda, *Chem. Ber.* **46**, 1934 (1913).

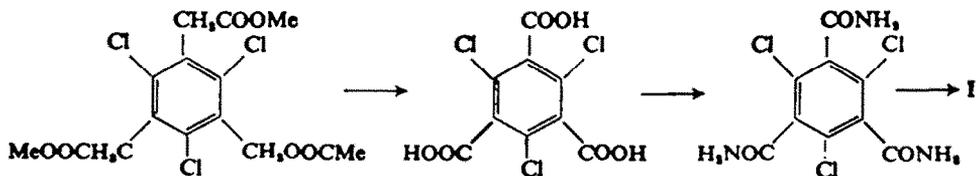
² K. Wallenfels und G. Bachmann, *Angew. Chem.* **73**, 142 (1961); K. Wallenfels und K. Friedrich, *Tetrahedron Letters* No. 19, 1226 (1963); K. Wallenfels, D. Hofmann und R. Kern, *Tetrahedron* **21**, 2231 (1965); K. Wallenfels, G. Bachmann, D. Hofmann und R. Kern, *Ibid.* **21**, 2239 (1965); K. Wallenfels und W. Hanstein, *Angew. Chem.* **77**, 861 (1965); W. Littke und K. Wallenfels, *Tetrahedron Letters* No. 38, 3365 (1965); K. Wallenfels, *Chimia* **20**, 303 (1966); K. Wallenfels und F. Witzler sowie K. Wallenfels, F. Witzler und K. Friedrich, *Tetrahedron.* **23**, 1353, 1359 (1967).

des 1,3,5-Tricyanbenzols, die sich in ihren Reaktionsweisen als die Cyankohlenstoff-Analogen von Cyanurchlorid und -fluorid erwiesen haben.

1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyan-benzol (I) wurde nach zwei Verfahren hergestellt. Der erste Weg führte über das 1,3,5-Trichlor-2,4,6-triformyl-benzol und ergab durch Wasserabspaltung aus dessen Trioxim die gesuchte Verbindung:



Bei dem zweiten Weg wurde⁴ 1,3,5-Tris(acetoxymethyl)-2,4,6-trichlor-benzol hergestellt, das sich mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung glatt zur Trichlortrimesinsäure oxydieren liess. Diese wurde in konventioneller Weise in das Amid und das Nitril (I) verwandelt



Trichlortrimesinonitril (I) schmilzt bei 324° und weist das in Abb. 1 dargestellte IR-Spektrum auf. Die hohe Symmetrie der Verbindung ist für die Bandenarmut des Spektrums verantwortlich. Charakteristisch ist auch die geringe Intensität der Absorption der Nitrilgruppe.

1,3,5-Tricyan-2,4,6-trifluor-benzol (II) wurde aus I durch die schon mehrfach benutzte Methode⁵ des Halogenaustauschs an aktiviertem Kaliumfluorid gewonnen. Da sich die Verbindungen recht leicht sublimieren lassen und zudem thermisch sehr stabil sind, ist die Ausbeute an fluoriertem Produkt besser als in anderen Fällen, bei welchen wir die Methode angewendet haben. Allerdings wurde der theoretische Fluorgehalt von ca. 27% erst nach dem zweiten Durchgang durch die heiße Kaliumfluoridschicht erreicht, vermutlich, weil die grosse Differenz in Schmelzpunkt und Flüchtigkeit, welche die Einführung von Fluoratomen in die Trichlorverbindung zur Folge hat, beim ersten Durchgang eine zu geringe Aufenthaltsdauer in der Reaktionszone bewirken. Beim ersten Durchgang erhält man bei einer Verdampfungstemperatur

³ P. G. Harvey, F. Smith, M. Stacey und J. C. Tatlow, *J. Appl. Chem.* 4, 319 (1954); *Chem. Abstr.* 49, 14671c (1955).

⁴ S. D. Ross, E. R. Coburn jr., M. Markarian und M. Schwarz, *J. Org. Chem.* 25, 2102 (1960).

⁵ K. Wallenfels und W. Draber, *Chem. Ber.* 90, 2819 (1957); s.a. die beiden letzten unter 2 zitierten Arbeiten.

von 250° und 40 Torr Druck und einer Temperatur von 300° in der Kaliumfluorid-schicht eine Ausbeute von 80% an partiell fluoriertem Produkt mit 21% Fluor. Im zweiten Durchsatz werden bei 275° in der Reaktionszone und 80 Torr Druck wiederum 80% Produkt, nun mit dem theoretischen Fluorgehalt von 27% erhalten.

Das Trifluortrimesinonitril (II) schmilzt bei 148–150° und zeigt das IR-Spektrum der Abb. 2.

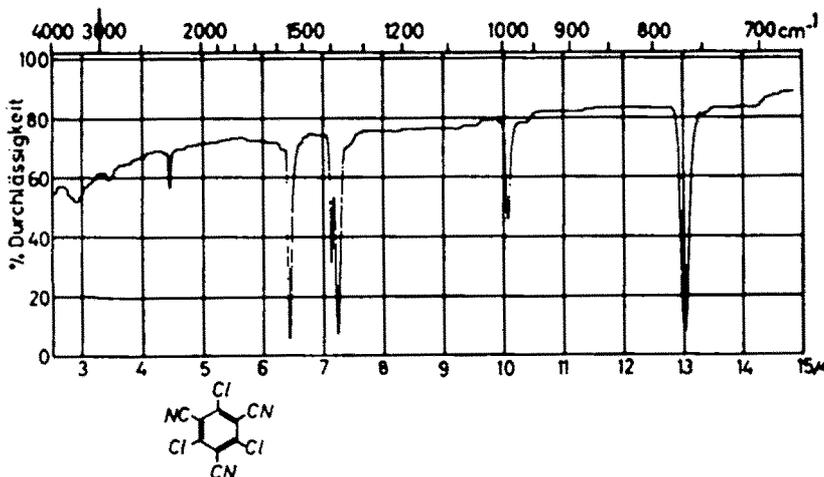


Abb. 1

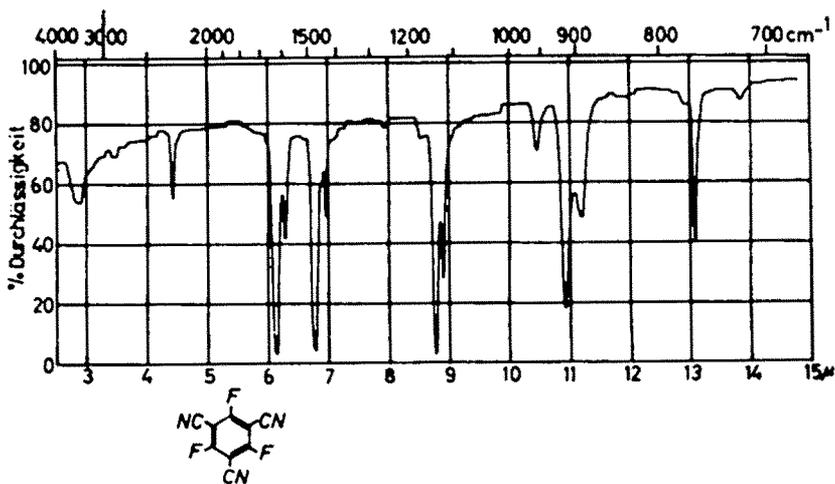
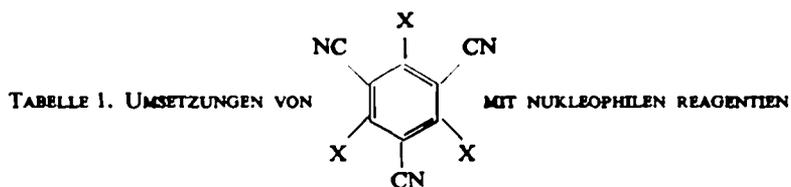
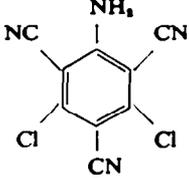
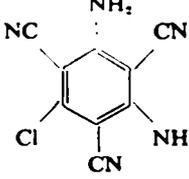
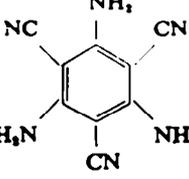
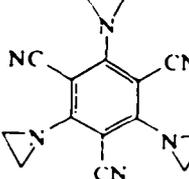
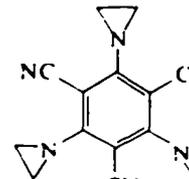
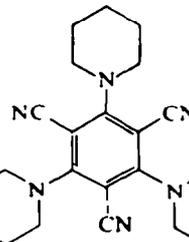


Abb. 2

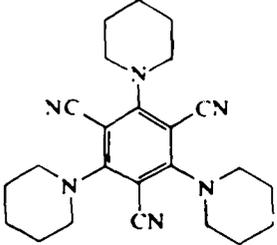
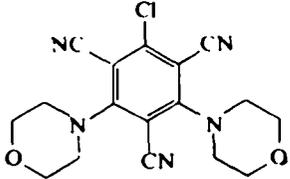
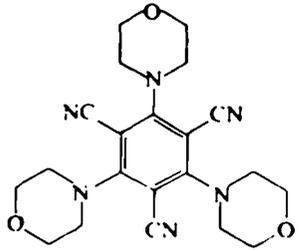
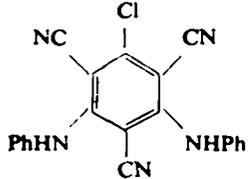
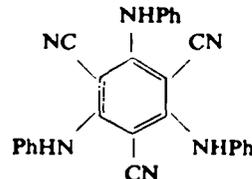
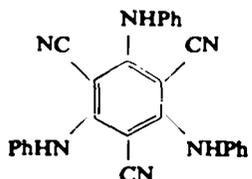
Trichlor- und Trifluortrimesinonitril sind durch ihre gute Reaktionsfähigkeit mit verschiedensten Nucleophilen charakterisiert. Während die Chlorverbindung nur bei den starken Nucleophilen wie Benzylmercaptan, Piperidin, Phthalimidkalium und Natriumazid alle drei Halogenatome substituieren lässt, bei den schwächeren wie Morpholin, Ammoniak und Anilin unter gleichen Bedingungen aber nur zwei oder eines, tauscht die Trifluorverbindung mit allen Nucleophilen schon bei Zimmertemperatur die Substituenten. Sie verhält sich in dieser Beziehung wie die Halogenderivate des s-Triazins. Die Reaktionsbedingungen und die Produkte des Austauschs von Halogen gegen verschiedene nucleophile Reste sind in der Tabelle 1



X	Reagenz	Reaktionsbedingungen	Produkt	Ausbeute
Cl	Ammoniak	Benzol, 10h/80°		65%
Cl	Ammoniak	Acetonitril, 5h/82°		85%
F	Ammoniak	Benzol, 5h/20°		85%
F	Äthylenimin	Benzol,* 2h/40°		25%
F	Äthylenimin	Acetonitril,* 1h/82°		80%
Cl	Piperidin	Äthanol, 0-5h/78°		83%

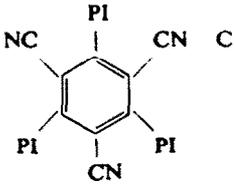
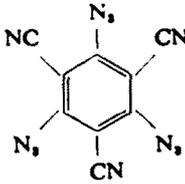
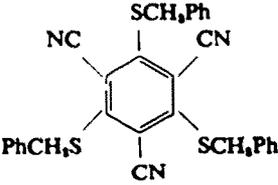
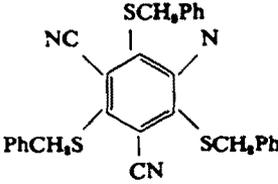
* Zusatz von Triäthylamin

Tabelle 1 (Fortsetzung)

X	Reagenz	Reaktionsbedingungen	Produkt	Ausbeute
F	Piperidin	Äther, 0.5h/20°		95%
Cl	Morpholin	Benzol, 4h/20°		82%
F	Morpholin	Äther, 1h/20°		93%
Cl	Anilin	—, 10h/185°		26%
Cl	Anilin	iso-Amylalkohol, [†] 5h/130°		65%
F	Anilin	Tetrahydrofuran, 3h/60°		92%

[†] Zusatz von CuCl₂;

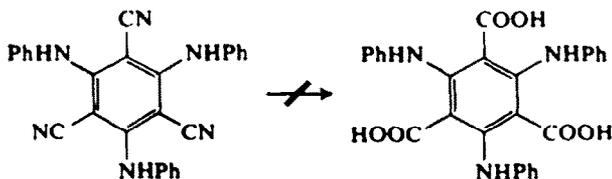
Tabelle 1 (Fortsetzung)

Cl	Phthalimidkalium	Acetonitril, 2h/82°		35%
Cl	Natriumazid	Acetonitril, 1h/82°		>95%
Cl	Benzylmercaptan	Äthanol,* 0.5h/78°		74%
F	Benzylmercaptan	Äther,* 0.5h/20°		quant.

* PI = Phthalimido

* Zusatz von Triäthylamin

zusammengestellt. Zu den in Tabelle 1 aufgeführten neu dargestellten Verbindungen ist folgendes anzumerken: Tris(phenylamino)1,3,5-tricyan-benzol lässt sich aus der Chlorverbindung nur unter den Bedingungen der katalysierten Substitution herstellen, welche ULLMANN⁶ ausgearbeitet hat. Sie ist jedoch glatt in praktisch quantitativer Ausbeute aus der Fluorverbindung ohne Anwendung von Katalysatoren oder von polaren Lösungsmitteln darzustellen. Wir haben versucht die Verbindung zu hydrolysieren, um zur Tris(phenylamino)trimesinsäure zu kommen:



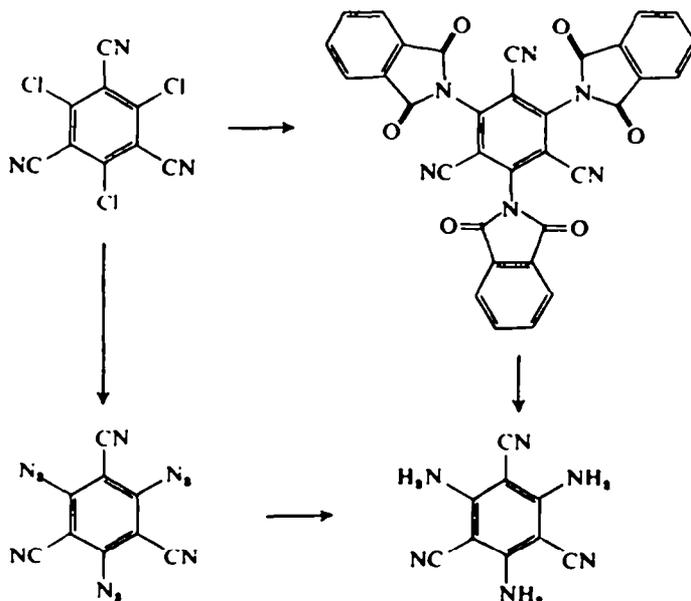
Es ist jedoch bisher unter keinen Bedingungen gelungen. Weder 50 noch 98%ige Schwefelsäure bei mehrstündigem Erhitzen bis zu 170° noch 25 oder 40%ige

* F. Ullmann, *Chem. Ber.* 36, 2382 (1903); *Ibid.* 37, 2001 (1904).

Kaliumhydroxidlösung in Glycerin bei 160° vermochte das Nitril zu verändern. Es gelang auch nicht, die Verbindung durch Schwefelwasserstoff in das Thioamid zu überführen oder sie mit Polyphosphorsäure zu verändern.

Die grösse Abstufung der Reaktivität der beiden Trihalogenbenzole zeigt sich bei der Reaktion mit Ammoniak und Äthylenimin: Ammoniak ersetzt auch bei zehnstündigem Kochen in Benzol nur ein Chloratom. Man erhält das 3,5-Dichlor-2,4,6-tricyan-anilin vom Schmelzpunkt 320° in einer Ausbeute von 65%, während fünfständiges Kochen in Acetonitril die Diaminoverbindung in 85%iger Ausbeute liefert. Trifluortricyanbenzol dagegen reagiert schon bei Zimmertemperatur in Benzol glatt mit allen drei Halogenen. Äthylenimin zeigt sich weniger reaktionsfähig als Ammoniak: Mit der Trichlorverbindung setzt es sich in Benzol überhaupt nicht um, während mit dem Trifluoranalogon nach zwei Stunden 25% an Trisubstitutionsprodukt isoliert werden konnte. In dem höher polaren Acetonitril gelang es in der gleichen Zeit, 80% an Trisäthyleniminotricyanbenzol zu erhalten.

Das interessante 1,3,5-Triamino-2,4,6-tricyan-benzol ist ein weiteres Beispiel für gefärbte Verbindungen mit dem aus orthoständigen Amino- und Cyangruppen bestehenden Chromophor. Diese ockerfarbene Verbindung, welche sich erst oberhalb 400° zu zersetzen beginnt, ohne zu schmelzen, ist präparativ bequemer aus Trichlormesinonitril zugänglich. Man setzt dieses mit den starken Nukleophilen Phthalimidkalium oder Natriumazid um, wobei durch Kochen in Acetonitril sich alle drei Chloratome substituieren lassen:



Durch Hydrazinolyse bzw. Reduktion mit Dithionit erhält man anschliessend die Triaminoverbindung.

Tricyanphenylierung von Aminosäuren und Mercaptoäthanol (Bearbeitet von K. N. Shivaram)

Die Umsetzung der beiden Trihalogen-tri-cyanbenzole mit nukleophilen Reagentien wurde an einigen Beispielen quantitativ verfolgt. Da die Menge der bei der

Substitution freigesetzten Protonen der Reaktionsgeschwindigkeit proportional ist, liefert der Verbrauch an Lauge beim Arbeiten im pH-Stat ein Mass für den Fortgang der Reaktion. Wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist, reagiert das Trichlortricyanbenzol mit Aminosäuren wesentlich langsamer als die zum Vergleich mit untersuchten Reagentien Fluordinitrobenzol (FDNB) und 5-Dimethylaminonaphthalin(1)-sulfonylchlorid (DNS-Cl).

TABELLE 2. GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k 1. ORDNUNG DER REAKTION VON GLYCIN UND CYSTEIN MIT 1,3,5-TRICHLOR-2,4,6-TRICYAN-BENZOL, DNS-Cl UND FDNB BEI 40°, pH 8.9 UND 0.1 mol KCl IN ACETON-WASSER 1:4

Reagenz	Aminosäure	Reagierende Gruppe	k (min ⁻¹)
Trichlortricyanbenzol	Glycin	-NH ₂	1.58 · 10 ⁻³
	Cystein	-SH	2.04 · 10 ⁻³
		-NH ₂	
DNS-Cl	Glycin	-NH ₂	5.76 · 10 ⁻³
FDNB	Glycin	-NH ₂	1.20 · 10 ⁻³
	Cystein	-SH	3.33
		-NH ₂	4.61 · 10 ⁻³

Das Tricyantrifluorbenzol wurde mit Mercaptoäthanol umgesetzt:

TABELLE 3. GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k 1. ORDNUNG DER REAKTION VON MERCAPTOÄTHANOL MIT 1,3,5-TRICYAN-2,4,6-TRIFLUOR-BENZOL BEI 40°, pH 6.4 BZW. pH 8.9 UND 0.1 mol KCl IN ACETON-WASSER 1:4

pH	Reagierendes F-Atom	k (min ⁻¹)
6.4	1	2.56 · 10 ⁻³
	2 und 3	1.06 · 10 ⁻³
8.9	1	1.58
	2	5.57 · 10 ⁻¹
	3	3.29 · 10 ⁻³

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*2,4,6-Trichlor-mesitylen.*⁷ 200 g Mesitylen wurden in 500 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 15–20° 12 h lang unter Ausschluss von Licht chloriert. Das Chlor wurde durch ein mit einer G3-Fritte versehenes Rohr eingeleitet. Das im Verlaufe der Reaktion ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und das Filtrat zur weiteren Chlorierung verwendet. Es erwies sich dabei als zweckmässig, die Ergänzung des umgesetzten Mesitylens durch neue Ausgangsverbinding in kleinen Anteilen vorzunehmen. Nach Umkristallisation aus Äthanol und anschliessend aus Äthanol/Benzol 3/1 erhielt man das 2,4,6-Trichlor-mesitylen in einer Ausbeute von 39%, Schmp. 204–205°.

*1,3,5-Trichlor-2,4,6-tris(dichlormethyl)benzol.*⁸ 40 g 2,4,6-Trichlor-mesitylen vom Schmp. 204–206° in 600 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst wurden unter Belichtung und Heizung mit einer 500 Watt-Lampe bei Rückfluss chloriert. Nach 12 h destillierte man das Lösungsmittel ab und versetzte den viskosen Rückstand mit 250 ccm Äthanol. Dabei erfolgte Kristallisation, der grösste Teil der Verunreinigungen blieb in Lösung. Nach Umkristallisation aus Äthanol erhielt man 66.5 g weisse Kristalle (86%) vom Schmp. 178.5° (Lit. 178.5°).

1,3,5-Trichlor-2,4,6-triformyl-benzol. 50 g 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tris(dichlormethyl)benzol wurden in einer Reibschale möglichst fein pulverisiert und darauf in 500 g konz. H₂SO₄ eingetragen. Nach Zusatz von 2 g FeSO₄ erhitze man die Suspension unter kräftigem Rühren für 4–5 h auf 125°.

⁷ R. Fittig und S. Hoogewerff, *Liebigs Ann.* 150, 328 (1869).

Unter starker HCl-Entwicklung entstand allmählich eine braungelbe Lösung. Nach beendeter Reaktion wurde der auf 0° gekühlte Kolbeninhalt auf 2 kg Eis gegossen. Der ausgefallene Trialdehyd wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser neutral gewaschen und aus sehr viel Wasser umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator betrug die Ausbeute 30 g (97%), Schmp. 185–186°. Die Ausbeuten lagen bei verschiedenen Ansätzen zwischen 73 und 97%. ($C_6H_2Cl_3O_3$, (265·49) Ber: C, 40·71; H, 1·14; Cl, 40·06; Gef: C, 40·61; H, 1·44; Cl, 39·78%.)

2,4,6-Trichlor-benzoltrialedehyd(1,3,5) trioxim. 50 g des Trialdehyds wurden in 500 ccm Äthanol gelöst und das Gemisch auf 60° erwärmt. Unter Rühren liess man nun eine Lösung von 60 g Hydroxylaminhydrochlorid und 110 g Natriumacetat in 300 ccm Wasser zutropfen. Anschliessend wurde noch 1 h auf 60° gehalten, dann abgekühlt und in 1 l Eiswasser gegossen. Das ausgefallene Oxim wurde abfiltriert und aus Äthanol-Wasser umkristallisiert. Man erhielt so 24·4 g weisse Nadeln (68%) vom Schmp. 189°. ($C_6H_2Cl_3N_3O_3$, (310·54) Ber: Cl, 34·26; N, 13·53; Gef: Cl, 34·10; N, 13·63%.)

1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyan-benzol (I). 20 g des Trioxims wurden in 200 ccm Acetanhydrid 4 h unter Rückfluss erhitzt und anschliessend das Lösungsmittel i.V. abdestilliert. Durch Extraktion des dunkelbraunen Rückstandes mit Benzol erhielt man das Trinitril, das nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther in Form kleiner, benzolhaltiger Oktaeder erhalten wurde. Das Produkt bildete nach dem Trocknen i.V. ein weisses Pulver. Ausbeute 10 g (63%), Schmp. 324°. ($C_6Cl_3N_3$, (256·49) Ber: C, 42·14; Cl, 41·47; N, 16·38; Gef: C, 42·01; Cl, 41·35; N, 16·32%.)

*1,3,5-Tris(brommethyl)2,4,6-trichlor-benzol.*⁴ 50 g 2,4,6-Trichlor-mesitylen wurden in 400 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Unter Belichtung und Heizen mit einer 500 Watt-Lampe wurde nun zur siedenden Lösung die berechnete Menge Brom so schnell zutropft, dass jeder Tropfen vor der Zugabe des nächsten verbraucht wurde. Nach etwa 5 h war die Reaktion beendet. Man kühlte die Lösung und filtrierte das in Nadeln auskristallisierte Produkt ab. Aus wenig Dioxan umkristallisiert erhielt man so weisse Nadeln vom Schmp. 178–179°. Das so erhaltene Produkt war für die nächste Umsetzung genügend rein. Durch nochmaliges Umkristallisieren wurde ein reines Produkt vom Schmp. 184–185° (Lit. 184–185°) erhalten. Ausbeute 85%.

*1,3,5-Tris(acetoxymethyl)2,4,6-trichlor-benzol.*⁴ 27 g 1,3,5-Tris(brommethyl)2,4,6-trichlor-benzol wurden zusammen mit 19 g wasserfreiem Natriumacetat in 200 ccm Eisessig 6 h unter Rückfluss erhitzt. Beim Eingiessen des abgekühlten Ansatzes in kaltes Wasser fiel das Acetoxymethylderivat aus. Nach einmaliger Umkristallisation aus Äthanol zeigte das Produkt einen Schmp. von 126–128° und war für die Weiterverarbeitung genügend rein. Analysenrein wurde die Verbindung durch erneute Umkristallisation erhalten, Schmp. 135·5–136·5°, Ausbeute quantitativ (Lit. Schmp. 135·5–136·5°).

Trichlortrimesinsäuretriamid. 38 g des 1,3,5-Tris(acetoxymethyl)2,4,6-trichlor-benzols wurden in 250 ccm 2N NaOH suspendiert und in der Siedehitze mit 675 ccm 10% iger wässriger $KMnO_4$ -Lösung in 6–8 h oxydiert. Nach dem Reduzieren des überschüssigen $KMnO_4$ mit Äthanol filtrierte man vom Braunstein ab, säuerte mit HCl an und engte am Rotationsverdampfer auf 50 ccm ein. Das beim Kühlen mit Eiswasser ausfallende Produkt wurde abfiltriert und i.V. getrocknet. Die Trichlortrimesinsäure wurde zur weiteren Verarbeitung nicht von den anorganischen Salzen gereinigt.

Das Salzgemisch (30 g) wurde in 130 ccm Thionylchlorid und 10 ccm Dimethylformamid 2 h auf 100° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wurde der Rückstand mehrfach mit je 50 ccm Benzol extrahiert. Zu den vereinigten Extrakten gab man noch 200 ccm Benzol zu und leitete über diese Lösung unter Rühren 10 h lang getrocknetes Ammoniak. Das ausgefallene Triamid wurde abfiltriert, getrocknet und durch Behandeln mit kaltem Wasser vom beigemengten Ammoniumchlorid befreit. Anschliessend wurde das Produkt bei 120° und dann i.V. über P_2O_5 getrocknet. Aus viel Wasser erhielt man ein rein weisses Material, das sich bei 380–390° ohne zu schmelzen zersetzte. ($C_6H_2Cl_3N_3O_3$, (310·54) Ber: C, 34·81; H, 1·95; Cl, 34·26; N, 13·53; Gef: C, 34·29; A, 2·17; Cl, 33·45; N, 13·27%.)

1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyan-benzol (I). 10 g des Trichlortrimesinsäuretriamids wurden in 15 g $POCl_3$ suspendiert und 2 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Phosphoroxidchlorids i.V. wurde der trockene Rückstand dreimal mit je 50 ccm Benzol extrahiert. Beim Abkühlen kristallisierten kleine Oktaeder aus. Aus der Mutterlauge konnte durch Einengen noch eine zweite Kristallisation gewonnen werden. Das Produkt wurde dann aus einem Gemisch Benzol-Petroläther (140) 3:1 umkristallisiert. Ausbeute 7·9 g (98%), Schmp. 324°.

1,3,5-Tricyan-2,4,6-trifluor-benzol (II). Teil A des Reaktionsofens⁴ wurde mit 590 g Halogenaustauscher, Teil B mit einer Mischung aus 54 g 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyan-benzol und 550 g SiO₂ beschickt. Durch die Apparatur wurde ein Stickstoffstrom von 0-2 l/min geschickt und der Halogenaustauscher zunächst 8 h bei 125°, dann je weitere 8 h bei 175°, 250° und 300° ausgeheizt. Nun regulierte man das Ofenelement A auf 290° ein, legte am Ende des Ofens ein Vakuum von 80 Torr an und brachte Teil B auf 275°. Im Verlaufe von 5-7 h sammelten sich im kalten Teil am Ende des Ofens 35 g kristallines Material mit einem Fluorgehalt von maximal 21% an. Dieses Produkt wurde erneut an einer frischen Füllung Halogenaustauscher fluoriert. Man erhielt im zweiten Arbeitsgang 26 g (60%) analysenreines 1,3,5-Tricyan-2,4,6-trifluor-benzol vom Schmp. 148-150°. (C₆F₃N₃(207-11) Ber: C, 52-19; F, 27-52; N, 20-29; Gef: C, 51-91; F, 27-23; N, 20-45%.)

3,5-Dichlor-2,4,6-tricyan-anilin. 5 g 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyan-benzol wurden in 150 ccm Benzol unter Rückfluss gekocht und in die siedende Lösung 10 h trockenes Ammoniak eingeleitet. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus einer Mischung von Acetonitril und Benzol umkristallisiert. Man erhielt so ein graues Pulver mit dem Schmp. 320° in einer Ausbeute von 3 g (65%). (C₈H₄Cl₂N₄(237-05) Ber: C, 45-55; H, 0-85; Cl, 29-95; N, 23-65; Gef: C, 45-43; H, 0-91; Cl, 30-05; N, 24-10%.)

1,3-Diamino-5-chlor-2,4,6-tricyan-benzol. 5 g 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyan-benzol wurden in 100 ccm Acetonitril unter Rückfluss erhitzt. In die siedende Lösung leitete man 5 h trockenes Ammoniak, engte anschliessend ein (20 ccm), versetzte mit Wasser und filtrierte. Umkristallisation aus Acetonitril lieferte ein graues Pulver vom Schmp. 300-302° in einer Ausbeute von 3-6 g (85%). (C₈H₄ClN₄(217-62) Ber: C, 49-68; H, 1-85; Cl, 16-29; N, 32-18; Gef: C, 49-74; H, 1-82; Cl, 16-05; N, 31-64%.)

1,3,5-Triamino-2,4,6-tricyan-benzol. In eine Lösung von 2 g 1,3,5-Tricyan-2,4,6-trifluor-benzol in 50 ccm Benzol wurde unter Rühren bei Zimmertemperatur 5 h trockenes Ammoniak geleitet. Das ausgeschiedene Material wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhielt 1-62 g gelbes Produkt vom Schmp. 400° Zers. (85%). (C₆H₃N₆(198-19) Ber: C, 54-54; H, 3-05; N, 42-41; Gef: C, 52-18; H, 2-90; N, 44-71; Kjeldahl: 42-33%.)

1,3,5-Tris(äthylentrimino)2,4,6-tricyan-benzol. 6-2 g 1,3,5-Tricyan-2,4,6-trifluor-benzol wurden in 80 ccm trockenem Acetonitril gelöst. Unter Rühren liess man zu dieser Lösung eine Mischung aus 4-7 g Äthylentrimin und 1-9 g Triäthylamin fliessen. Nach einer Stunde Erhitzen unter Rückfluss wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand nach dem Waschen mit Wasser aus Äthanol umkristallisiert. Man erhielt 8 g eines weissen Pulvers (80%) mit dem Schmp. 220° Zers. Bei der Durchführung der Reaktion in Benzol bei 40° und 2 h wurden nur 25% des Produktes erhalten. (C₁₈H₁₈N₆(276-30) Ber: C, 65-20; H, 4-38; N, 30-42; Gef: C, 64-98; H, 4-67; N, 30-31%.)

1,3,5-Tricyan-2,4,6-tris(piperidino)benzol. 1 g 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyan-benzol wurde in 100 ccm Äthanol suspendiert, die Mischung auf dem Wasserbad zum Sieden gebracht und 2-5 g Piperidin zugegeben. Nach 0-5 h Sieden unter Rückfluss wurde der Kolbeninhalt in kaltes Wasser gegossen, 2 h stehen gelassen und dann das in weissen Nadeln ausgefallene Produkt abfiltriert. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol erhielt man 1-3 g (83%) vom Schmp. 234° (C₂₄H₂₄N₆(402-55) Ber: C, 71-62; H, 7-52; N, 20-86; Gef: C, 71-60; H, 7-81; N, 20-68%.) Ausgehend von der Trifluorverbindung wurden bei gleicher Arbeitsweise 95% Ausbeute erhalten.

1-Chlor-2,4,6-tricyan-3,5-bis(morpholino)benzol. 3 g 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyan-benzol wurden in 50 ccm Benzol gelöst und dazu bei Zimmertemperatur eine Lösung von 6-12 g Morpholin in 50 ccm Benzol getropft. Es entstand ein voluminöser Niederschlag. Nach 4 h weiterem Rühren wurde filtriert, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Man erhielt schwach gelb gefärbte Nadeln in einer Ausbeute von 3-4 g (82%) mit dem Schmp. 229-230°. (C₁₇H₁₆ClN₆O₂(357-80) Ber: C, 57-07; H, 4-51; Cl, 9-91; N, 19-57; Gef: C, 56-92; H, 4-68; Cl, 10-05; N, 20-79%.)

1,3,5-Tricyan-2,4,6-tris(morpholino)benzol. 2 g 1,3,5-Tricyan-2,4,6-trifluor-benzol in 50 ccm Äther gelöst wurden unter Rühren mit einer Lösung von 5-1 g Morpholin in 30 ccm Äther versetzt. Nach 1 h Rühren wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand nach dem Waschen mit Wasser aus Äthanol umkristallisiert. Es wurden so 3-7 g (93%) gelbe Nadelchen vom Schmp. 239-240° erhalten. (C₂₁H₁₈N₆O₃(408-45) Ber: C, 61-74; H, 5-92; N, 20-58; Gef: C, 61-58; H, 5-62; N, 20-22%.)

1-Chlor-3,5-bis(anilino)2,4,6-tricyan-benzol. 5 g 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyan-benzol wurden in 50 ccm frisch destilliertem Anilin unter CO₂-Atmosphäre 10 h unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde die Hauptmenge des Anilins i. V. abgezogen und der beim Abkühlen kristallisierende Rückstand

mit Wasser und dann mit Äthanol gewaschen. Nach der Umkristallisation aus Benzol erhielt man 2·2 g gelbe Nadeln (26%) vom Schmp. 272–274°. ($C_{21}H_{11}ClN_6$ (369·80) Ber: C, 68·20; H, 3·27; Cl, 9·58; N, 18·95; Gef: C, 69·93; H, 3·92; Cl, 9·20; N, 17·70%.)

1,3,5-Tris(anilino)2,4,6-tricyan-benzol. 5 g 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyan-benzol wurden in 80 ccm iso-Amylalkohol zusammen mit 11 g frisch destilliertem Anilin und 0·5 g Kupfer-(I)-chlorid 5 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol/Dimethylformamid oder Eisessig umkristallisiert. Man erhielt 5·4 g weisse Nadeln (65%) vom Schmp. 317–319°. Aus 1,3,5-Tricyan-2,4,6-trifluor-benzol erhielt man mit Anilin in Tetrahydrofuran nach 3 h Sieden am Rückfluss die Tris(anilino)verbindung in 92% Ausbeute. ($C_{27}H_{18}N_6$ (426·46) Ber: C, 76·04; H, 4·25; N, 19·71; Gef: C, 75·10; H, 4·25; N, 19·11%.)

1,3,5-Tricyan-2,4,6-tris(phthalimido)benzol. 30 g Phthalimid-Kalium wurden in Äthanol ausgekocht und dann getrocknet. 5 g 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyan-benzol wurden mit 11 g Phthalimid-Kalium in 250 ccm Acetonitril 2 h unter Rückfluss gekocht. Die nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert und mehrfach mit heissem Wasser gewaschen. Anschliessend wurde mit Äthanol aufgeköcht und heiss filtriert. Der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert ergab graue verfilzte Nadelchen vom Schmp. 362° in einer Ausbeute von 3·8 g (35%). ($C_{22}H_{11}N_6O_6$ (588·47) Ber: C, 67·34; H, 2·06; N, 14·28; Gef: C, 67·43; H, 2·10; N, 14·10%.)

1,3,5-Triamino-2,4,6-tricyan-benzol

(a) *Aus der Phthalimidoverbindung.* 3 g 1,3,5-Tricyan-2,4,6-tris(phthalimido)benzol wurden mit 50 ccm Hydrazinhydrat (80%) in einer Flasche 5 h geschüttelt. Nach dem Absaugen wurde der Niederschlag dreimal mit Wasser und dreimal mit je 50 ccm heissem Äthanol gewaschen und dann aus Eisessig umkristallisiert. Man erhielt 0·45 g (76%) der Triaminoverbindung, die sich ab 400° zersetzte.

(b) *Über das 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyan-benzol.* 5 g 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyan-benzol wurden unter Rühren mit 4·2 g Natriumazid in 50 ccm Acetonitril 1 h unter Rückfluss gekocht. Man filtrierte noch heiss vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und dampfte fast bis zur Trockene ein. Der noch feuchte Rückstand wurde dann in eine Lösung von 58 g Natriumdithionit in 200 ccm Wasser und 100 ccm 2n NaOH eingetragen und 3 h gerührt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung fiel ein gelbbrauner Niederschlag aus. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wurde abfiltriert und aus Dimethylformamid/Wasser umkristallisiert. Es wurden so 3·7 g der Triaminoverbindung (95%) erhalten.

1,3,5-Tris(benzylmercapto)2,4,6-tricyan-benzol. 2 g 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyan-benzol wurden in 100 ccm Äthanol suspendiert, 3·2 g Benzylmercaptan und 2·6 g Triäthylamin zugegeben und die Mischung 0·5 h auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dabei ging das Ausgangsprodukt in Lösung und beim Abkühlen fielen weisse blättrige Kristalle aus. Das Lösungsvolumen wurde i. V. auf die Hälfte eingengt und nach dem Abkühlen der Niederschlag abfiltriert. Es wurden nach dem Umkristallisieren aus Äthanol weisse Blättchen in einer Ausbeute von 3 g (74%) erhalten; Schmp. 165°. Aus 1,3,5-Tricyan-2,4,6-trifluor-benzol in Äther bei 20° wurde das Trisubstitutionsprodukt in quantitativer Ausbeute erhalten. ($C_{26}H_{11}N_6S_3$ (519·72) Ber: C, 69·33; H, 4·07; N, 8·08; S, 18·51; Gef: C, 69·40; H, 4·17; N, 7·88; S, 18·29%.)

Wir danken dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeiten, der Farbwerke Höchst A.C. für die kostenlose Lieferung wertvoller Chemi-Kalorien.