

Reaktionen aromatischer Nitrile mit Dicarbonsäuredichloriden

D. Herrmann, D. Ehrenberg und K. Podeschwa

Essen, Universität-Gesamthochschule, Fachbereich Chemie

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni 1991 bzw. 13. November 1991.

Reactions of Aromatic Nitriles with Diacyl Dichlorides

Abstract. Dicarboxylic acid dichlorides react with aromatic nitriles in the presence of SbCl_5 to give dicationic bis(1,3,5-oxadiazinium) salts **1**. Reaction of **1**with ammonia or hydrazine yields derivatives of bis(1,3,5-triazine) (**2**) or bis(1,2,4-triazole) (**3**).

Über die Bildung von dikationischen 1,3,5-Oxadiaziniumsalzen wurde kürzlich berichtet [1, 2, 3]. Es wurde nun gefunden, daß sich Benzonitril und p-Tolunitril mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden, Fumarsäuredichlorid und Iso- bzw. Terephthalsäuredichlorid in Gegenwart von SbCl_5 im Molarverhältnis 4:1:2 zu dikationischen Bis[4,6-diaryl-1,3,5-oxadiazinium]dihexachloroantimonaten **1** umsetzen lassen.

Diese gelb- bis braunfarbigen Salze sind unter Schutzgas längere Zeit stabil. Mit zunehmender räumlicher Entfernung der Heterocyclen erhöht sich die Stabilität dieser wasserempfindlichen Verbindungen. So lassen sich Oxalylchlorid, Malonsäuredichlorid und Phthalsäuredichlorid nicht in die entsprechenden Salze überführen.

Die Hydrolyse von **1a–l** liefert jeweils ein Gemisch aus Diacylamid und dem entsprechenden Säureamid in äquimolaren Mengen.

Die Charakterisierung der Salze **1** erfolgte sowohl durch Elementaranalyse als auch durch Umsetzungen mit den N-Nucleophilen Ammoniak und Hydrazin [4, 5]. Hierbei bilden sich Bis[4,6-diaryl-1,3,5-triazine] (**2**) bzw. Bis[3-aryl-1H-1,2,4-triazole] (**3**).

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. – Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-Gerät XL-200 (innerer Standard: TMS) und die Massenspektren mit einem Finnigan-Gerät MAT 311 A aufgenommen.

Dihexachloroantimonate (**1a–l**) – Allgemeine Vorschrift:

Zur Lösung von 0,4 mol Arylnitril in 250 ml CCl_4 läßt man unter kräftigem Rühren 0,2 mol SbCl_5 in 100 ml CCl_4 gelöst, bei ca. 0 °C zutropfen. Der hierbei gebildete Niederschlag geht beim Erwärmen auf 75 °C in Lösung.

Nun werden 0,1 mol Dicarbonsäuredichlorid, gelöst in 200 ml CCl_4 , zutropft. Die Reaktionsmischung wird weitere 5 h unter Rückfluß gehalten. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mehrmals mit heißem CCl_4 gewaschen.

2,2'-(1,2-Ethandiyl)bis[4,6-diphenyl-1,3,5-oxadiazinium]dihexachloroantimonat (V) (1a): Man erhält 106 g (91 %) hellbraune Kristalle mit Schmp. 152 °C (Zers.).

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{SbCl}_6$	Ber.:	C 33,0	H 2,06	N 4,8
(1165,4)	Gef.:	C 32,8	H 2,06	N 4,7
		Cl 36,5		
		Cl 36,8		

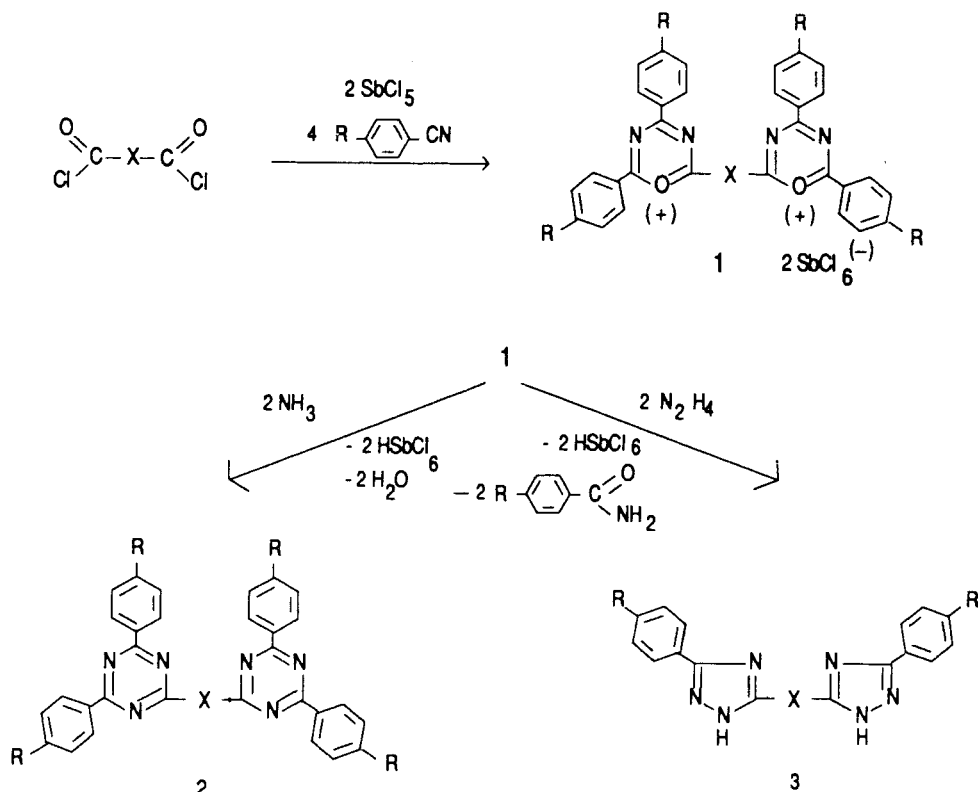
2,2'-(1,3-Propandiyl)bis[4,6-diphenyl-1,3,5-oxadiazinium]dihexachloroantimonat (V) (1b): Man erhält 106 g (90 %) hellbraune Kristalle mit Schmp. 177 °C (Zers.).

$\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{SbCl}_6$	Ber.:	C 33,6	H 2,20	N 4,8
(1179,4)	Gef.:	C 33,3	H 2,20	N 4,7
		Cl 36,1		
		Cl 35,9		

2,2'-(1,4-Butandiyl)bis[4,6-diphenyl-1,3,5-oxadiazinium]dihexachloroantimonat (V) (1c): Man erhält 110 g (92 %) braune Kristalle mit Schmp. 130 °C (Zers.).

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{SbCl}_6$	Ber.:	C 34,2	H 2,35	N 4,7
(1193,4)	Gef.:	C 33,9	H 2,31	N 4,4
		Cl 35,7		
		Cl 35,7		

R = –H			X	R = –CH ₃		
1a ^[3]	2a	3a	–[CH ₂] ₂ –	1g ^[3]	2g	3g
1b ^[3]	2b		–[CH ₂] ₃ –	1h ^[3]	2h	
1c	2c	3c	–[CH ₂] ₄ –	1i ^[3]	2i	
1d			–CH=CH–	1j		
1e ^[3]		3e	p-C ₆ H ₄	1k		3k
1f			m-C ₆ H ₄	1l		



2,2'-(1,2-Ethendiyl)bis[4,6-diphenyl-1,3,5-oxadiazinium]-dihexachloroantimonat (V) (**1d**): Man erhält 112 g (95 %) rote Kristalle mit Schmp. 212 °C (Zers.).

C ₃₂ H ₂₂ N ₄ O ₂ · 2SbCl ₆	Ber.:	C 33,0	H 1,89	N 4,8
(1163,4)	Gef.:	C 32,8	H 1,89	N 4,7
		Cl 36,6		
		Cl 36,9		

2,2'-(1,3-Propandiyl)bis[4,6-bis(p-tolyl)-1,3,5-oxadiazinium]-dihexachloroantimonat (V) (**1h**): Man erhält 115 g (93 %) hellbraune Kristalle mit Schmp. 150 °C (Zers.).

C ₃₇ H ₃₄ N ₄ O ₂ · 2SbCl ₆	Ber.:	C 35,9	H 2,77	N 4,5
(1235,4)	Gef.:	C 36,1	H 2,64	N 4,6
		Cl 34,4		
		Cl 34,7		

2,2'-(1,4-Phenylene)bis[4,6-diphenyl-1,3,5-oxadiazinium]-dihexachloroantimonat (V) (**1e**): Man erhält 88 g (72,5 %) hellbraune Kristalle mit Schmp. 244 °C (Zers.).

C ₃₆ H ₂₄ N ₄ O ₂ · 2SbCl ₆	Ber.:	C 35,6	H 1,98	N 4,6
(1213,4)	Gef.:	C 35,7	H 1,93	N 4,5
		Cl 35,1		
		Cl 35,4		

2,2'-(1,4-Butandiyl)bis[4,6-bis(p-tolyl)-1,3,5-oxadiazinium]-dihexachloroantimonat (V) (**1i**): Man erhält 115 g (92 %) ockerfarbene Kristalle mit Schmp. 140 °C (Zers.).

C ₃₈ H ₃₆ N ₄ O ₂ · 2SbCl ₆	Ber.:	C 36,5	H 2,90	N 4,5
(1249,4)	Gef.:	C 36,6	H 2,73	N 4,5
		Cl 34,0		
		Cl 34,3		

2,2'-(1,3-Phenylene)bis[4,6-diphenyl-1,3,5-oxadiazinium]-dihexachloroantimonat (V) (**1f**): Man erhält 84 g (69 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 271 °C (Zers.).

C ₃₆ H ₂₄ N ₄ O ₂ · 2SbCl ₆	Ber.:	C 35,6	H 1,98	N 4,6
(1213,4)	Gef.:	C 35,4	H 1,88	N 4,6
		Cl 35,1		
		Cl 34,8		

2,2'-(1,2-Ethendiyl)bis[4,6-bis(p-tolyl)-1,3,5-oxadiazinium]-dihexachloroantimonat (V) (**1j**): Man erhält 110 g (90 %) rote Kristalle mit Schmp. 208 °C (Zers.).

C ₃₆ H ₃₀ N ₄ O ₂ · 2SbCl ₆	Ber.:	C 35,4	H 2,48	N 4,6
(1219,4)	Gef.:	C 35,4	H 2,39	N 4,5
		Cl 34,9		
		Cl 33,7		

2,2'-(1,2-Ethandiyl)bis[4,6-bis(p-tolyl)-1,3,5-oxadiazinium]-dihexachloroantimonat (V) (**1g**): Man erhält 115 g (94 %) orange Kristalle mit Schmp. 179 °C (Zers.).

C ₃₆ H ₃₂ N ₄ O ₂ · 2SbCl ₆	Ber.:	C 35,4	H 2,64	N 4,6
(1221,4)	Gef.:	C 35,1	H 2,47	N 4,6
		Cl 34,8		
		Cl 35,1		

2,2'-(1,4-Phenylene)bis[4,6-bis(p-tolyl)-1,3,5-oxadiazinium]-dihexachloroantimonat (V) (**1k**): Man erhält 98 g (77 %) orange Kristalle mit Schmp. 227 °C (Zers.).

C ₄₀ H ₃₂ N ₄ O ₂ · 2SbCl ₆	Ber.:	C 37,8	H 2,54	N 4,4
(1269,4)	Gef.:	C 37,5	H 2,43	N 4,1
		Cl 33,5		
		Cl 33,4		

2,2'-(1,3-Phenylen)bis[4,6-bis(p-tolyl)-1,3,5-oxadiazinium]-dihexachloroantimonat (V) (11): Man erhält 116 g (91 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 234 °C (Zers.).

$C_{40}H_{32}N_4O_2 \cdot 2SbCl_6$	Ber.:	C 37,8	H 2,54	N 4,4
(1269,4)	Gef.:	C 37,8	H 2,61	N 4,4
		Cl 33,5		
		Cl 33,3		

2,2'-(α,ω -Alkandiyl)bis[4,6-diaryl-1,3,5-triazine] (2)

Allgemeine Vorschrift:

0,05 mol **1a** – **1** werden zusammen mit ca. 300 ml fl. NH_3 unter kräftigem Rühren 2 h zur Reaktion gebracht. Nach Abdampfen des NH_3 wird der Rückstand mit 300 ml H_2O versetzt und filtriert. Der Rückstand wird mit Cyclohexan 8 h im Soxhlet extrahiert. Der Extrakt wird eingengt und die ausgefallenen Kristalle umkristallisiert.

2,2'-(1,2-Ethandiyl)bis[4,6-diphenyl-1,3,5-triazin] (2a)

Man erhält 4,7 g (19 %) hellbraune Kristalle mit Schmp. 244 °C (Ethanol). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 3,78 (s, 4H, CH_2), 7,41–7,55 (d, 12H, Aromaten-H), 8,60–8,65 (d, 8H, Aromaten-H). – MS (charakteristische Ionen): m/z = 77, 104, 260, 492 (M^+).

$C_{32}H_{24}N_6$	Ber.:	C 78,0	H 4,87	N 17,1
(492,4)	Gef.:	C 78,1	H 4,82	N 16,8

2,2'-(1,3-Propandiyl)bis[4,6-diphenyl-1,3,5-triazin] (2b)

Man erhält 5,3 g (21 %) farblose Kristalle mit Schmp. 221 °C (Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,62–2,68 (m, 2H, CH_2), 3,18–3,25 (m, 4H, CH_2), 7,44–7,55 (d, 12H, Aromaten-H), 8,61–8,66 (d, 8H, Aromaten-H). – MS (charakteristische Ionen, m/z = 77, 104, 248, 260, 506 (M^+)).

$C_{33}H_{26}N_6$	Ber.:	C 78,3	H 5,13	N 16,6
(506,4)	Gef.:	C 78,2	H 5,08	N 16,5

2,2'-(1,4-Butandiyl)bis[4,6-diphenyl-1,3,5-triazin] (2c)

Man erhält 5,2 g (20 %) hellbraune Kristalle mit Schmp. 193 °C (Ethanol). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,14–2,21 (m, 4H, CH_2), 3,10–3,17 (m, 4H, CH_2), 7,46–7,58 (d, 12H, Aromaten-H), 8,60–8,67 (d, 8H, Aromaten-H). – MS (charakteristische Ionen): m/z = 77, 104, 247, 274, 520 (M^+).

$C_{34}H_{28}N_6$	Ber.:	C 78,4	H 5,38	N 16,1
(520,4)	Gef.:	C 78,1	H 5,36	N 15,9

2,2'-(1,2-Ethandiyl)bis[4,6-bis(p-tolyl)-1,3,5-triazin] (2g)

Man erhält 3,8 g (14 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 317 °C (DMF unter Zusatz von Aktivkohle). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,43 (s, 12H, CH_3), 3,73 (s, 4H, CH_2), 7,25–7,29 (d, 8H, Aromaten-H), 8,50–8,54 (d, 8H, Aromaten-H). – MS (charakteristische Ionen): m/z = 28, 118, 157, 288, 548 (M^+).

$C_{36}H_{32}N_2$	Ber.:	C 78,8	H 5,88	N 15,3
(548,7)	Gef.:	C 78,9	H 5,63	N 15,0

2,2'-(1,3-Propandiyl)bis[4,6-bis(p-tolyl)-1,3,5-triazin] (2h)

Man erhält 4,7 g (17 %) farblose Kristalle mit Schmp. 240 °C (DMF unter Zusatz von Aktivkohle). – 1H -NMR

($CDCl_3$): δ = 2,44 (s, 12H, CH_3), 2,55–2,73 (m, 4H, CH_2), 3,15–3,22 (m, 2H, CH_2), 7,27–7,31 (d, 8H, Aromaten-H), 8,49–8,53 (d, 8H, Aromaten-H). – MS (charakteristische Ionen): m/z = 118, 288, 327, 562 (M^+).

$C_{37}H_{34}N_6$	Ber.:	C 79,0	H 6,09	N 14,9
(562,7)	Gef.:	C 78,8	H 6,05	N 15,1

2,2'-(1,4-Butandiyl)bis[4,6-bis(p-tolyl)-1,3,5-triazin] (2i)

Man erhält 4,3 g (15 %) farblose Kristalle mit Schmp. 252 °C (DMF unter Zusatz von Aktivkohle). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,09–2,15 (m, 4H, CH_2), 2,42 (s, 12H, CH_3), 3,04–3,09 (m, 4H, CH_2), 7,24–7,29 (d, 8H, Aromaten-H), 8,48–8,51 (d, 8H, Aromaten-H). – MS (charakteristische Ionen): m/z = 118, 302, 341, 576 (M^+).

$C_{38}H_{36}N_6$	Ber.:	C 79,1	H 6,30	N 14,6
(576,7)	Gef.:	C 78,8	H 6,13	N 14,5

5,5'-(α,ω -Alkandiyl(phenylen))bis[3-aryl-1H-1,2,4-triazole] (3): Allgemeine Vorschrift:

Zu einer Suspension von 0,05 mol **1a** – **1** in 300 ml CCl_4 läßt man unter Eiskühlung 60 ml 99proz. Hydrazinhydrat langsam Zutropfen. Danach wird bei Raumtemperatur noch 2 Std. gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und anschließend mit 300 ml Ethanol/DMF (4:1) 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert vom Unlöslichen ab, engt das Filtrat ein und versetzt mit ca. 50 ml H_2O . Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und umkristallisiert.

5,5'-(1,2-Ethandiyl)bis[3-phenyl-1H-1,2,4-triazol] (3a)

Man erhält 2,2 g (14 %) farblose Kristalle mit Schmp. 309 °C (Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle). – 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 3,18–3,25 (m, 4H, CH_2), 7,25–7,98 (m, 10H, Aromaten-H), 13,78 (s, 2H, NH). – MS (charakteristische Ionen): m/z = 77, 104, 159, 197, 316 (M^+).

$C_{18}H_{16}N_6$	Ber.:	C 68,4	H 5,06	N 26,6
(316,4)	Gef.:	C 68,2	H 5,22	N 26,5

5,5'-(1,4-Butandiyl)bis[3-phenyl-1H-1,2,4-triazol] (3c)

Man erhält 2,6 g (15 %) farblose Kristalle mit Schmp. 260 °C (Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle). – 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 2,48–3,32 (m, 8H, CH_2), 7,30–7,99 (m, 10H, Aromaten-H), 13,80 (s, 2H, NH). – MS (charakteristische Ionen): m/z = 77, 104, 172, 186, 315, 344 (M^+).

$C_{20}H_{20}N_6$	Ber.:	C 69,8	H 5,81	N 24,4
(344,4)	Gef.:	C 69,6	H 5,94	N 24,1

5,5'-(1,4-Phenylen)bis[3-phenyl-1H-1,2,4-triazol] (3e)

Man erhält 2 g (11 %) farblose Kristalle mit Schmp. 390 °C (Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle). – 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 7,40–8,28 (m, 14H, Aromaten-H), 14,2 (s, 2H, NH). – MS (charakteristische Ionen): m/z = 77, 91, 118, 336, 364 (M^+).

$C_{22}H_{16}N_6$	Ber.:	C 72,5	H 4,42	N 23,1
(364,4)	Gef.:	C 72,3	H 4,68	N 23,3

5,5'-(1,2-Ethandiyl)bis[3-p-tolyl-1H-1,2,4-triazol] (3 g)

Man erhält 2,4 g (14 %) farblose Kristalle mit Schmp. 272 °C (Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2,32 (s, 6H, CH₃), 3,15 ~ 3,22 (m, 4H, CH₂), 7,22 ~ 7,88 (m, 8H, Aromaten-H), 13,73 und 14,00 (2s, 2H, NH). – MS (charakteristische Ionen): m/z = 91, 118, 173, 211, 344 (M⁺).

C ₂₀ H ₂₀ N ₆	Ber.:	C 69,8	H 5,81	N 24,4
(344,4)	Gef.:	C 69,9	H 5,72	N 24,2

5,5'-(1,4-Phenylene)bis[3-p-tolyl-1H-1,2,4-triazol] (3 k)

Man erhält 1,7 g (9 %) farblose Kristalle mit Schmp. 354 °C (Ethanol/DMF 1:1). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2,38 (s, 6H, CH₃), 7,30 ~ 8,22 (m, 12H, Aromaten-H), 14,50 (s, 2H, NH). – MS (charakteristische Ionen): m/z = 104, 132, 392 (M⁺).

C ₂₄ H ₂₀ N ₆	Ber.:	C 73,4	H 5,14	N 21,4
(392,4)	Gef.:	C 73,2	H 5,26	N 21,5

Literatur

- [1] M. Al-Talib, H. Tashtoush: Heterocycl. Chem. **25** (1988) 1023.
- [2] D. Herrmann, A. Junghans, J. Weikämper: Liebigs Ann. Chem. **1990**, 307.
- [3] M. Al-Talib, H. Tashtoush, M. Al-Omari: J. Prakt. Chem. **333** (1991) 303.
- [4] R.R. Schmidt: Chem. Ber. **98** (1965) 334.
- [5] D. Martin, A. Weise: Chem. Ber. **100** (1967) 3736.

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. D. Herrmann
Universität-GH-Essen, Fachbereich Chemie
Schützenbahn 70
W-4300 Essen 1, Bundesrepublik Deutschland