

Klaus Hartke und Rudolf Matusch

## Amino-pentalencarbonitrile und Amino-pyrindincarbonitrile

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 24. März 1972)

Die *Knoevenagel*-Kondensation von aliphatischen 1,4-Diketonen mit Malonitril in Benzol unter  $\text{NH}_4\text{Ac}/\text{HAc}$ -Katalyse führt über die Zwischenstufe **2** zu den Cyclopentadienen **3**, die in siedendem Eisessig zu den Amino-pentalencarbonitrilen **4** cyclisieren. Unter dem Einfluß basischer Katalysatoren entstehen aus **3** die Amino-pyrindincarbonitrile **6**. Letztere erhält man auch unmittelbar aus aliphatischen oder aromatischen 1,4-Diketonen mit Malonitril bei Einsatz von Piperidinacetat oder basischen Katalysatoren. Für **6** ließ sich ein lösungsmittelabhängiges Tautomerengleichgewicht zwischen der Pyridinstruktur **6A** und der Pseudoazulenstruktur **6B** nachweisen.

### Aminopentalencarbonitriles and Aminopyrindinecarbonitriles

*Knoevenagel* condensation of aliphatic 1,4-diketones with malonitrile in benzene catalysed by  $\text{NH}_4\text{Ac}/\text{HAc}$  leads to the formation of the cyclopentadienes **3** together with **2** as open chain intermediates. In boiling glacial acetic acid **3** cyclyses to yield the aminopentalene-carbonitriles **4**. With basic catalysts **3** is converted into the aminopyrindinecarbonitriles **6**, which are also formed directly from aliphatic or aromatic 1,4-diketones and malonitrile in the presence of piperidine acetate or strong bases. **6** establishes a solvent dependent tautomeric equilibrium between the pyridine structure **6A** and the pseudoazulene structure **6B**.

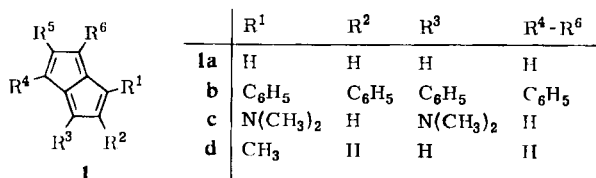
Pentalen (**1**) besitzt ein peripheres System von 4 konjugierten Doppelbindungen mit 8  $\pi$ -Elektronen und entspricht somit nicht den Kriterien einer aromatischen Verbindung im Sinne der *Hückel*-Regel. Daher sind bislang auch alle Syntheseveruche des unsubstituierten Pentalens (**1a**) gescheitert<sup>1)</sup>. Selbst substituierte Pentalene mit nicht anellierten Doppelbindungen zeichnen sich durch eine so hohe Reaktivität aus, daß bisher nur drei Vertreter dieser Gruppe beschrieben worden sind. *Le Goff*<sup>2)</sup> erhielt 1962 das Hexaphenylpentalen (**1b**) in Form grünbrauner, luftempfindlicher Nadeln, während *Hafner*, *Bangert* und *Orfanos*<sup>3)</sup> 1967 das einige Stunden gegen Luftsauerstoff beständige, dunkelblaue 1,3-Bis-dimethylamino-

1) Sammelreferate: 1<sup>a</sup>) *E. D. Bergmann* in Non-Benzenoid Aromatic Compounds, Herausgeber *D. Ginsburg*, S. 141, Interscience Publishers, Inc., New York 1959; 1<sup>b</sup>) *D. Lloyd*, Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds, S. 205, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1966.

2) *E. Le Goff*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3975 (1962).

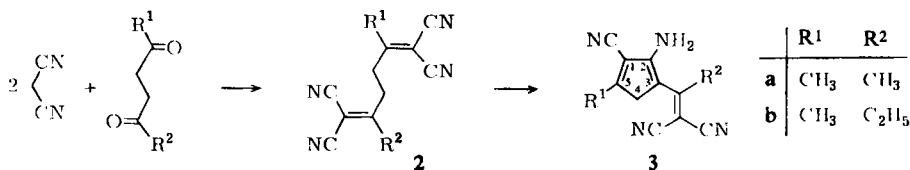
3) *K. Hafner*, *K. F. Bangert* und *V. Orfanos*, *Angew. Chem.* **79**, 414 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 451 (1967).

pentalen (**1c**) darstellen konnten. Kürzlich gelang *Bloch, Marty* und *de Mayo*<sup>4)</sup> der IR-spektroskopische Nachweis des 1-Methyl-pentalens (**1d**) bei  $-196^\circ$ . Letzteres dimerisiert bereits ab  $-140^\circ$ . Wir isolierten bei Kondensationsversuchen von Malonitril mit 1,4-Diketonen eine Gruppe auffallend stabiler Amino-pentalencarbonitrile und beschreiben nachstehend unsere Ergebnisse<sup>5)</sup>.



### A. Amino-pentalencarbonitrile

Im Rahmen laufender Arbeiten über negativ substituierte Cyclopentadiene erhielten wir bei *Knoevenagel*-Kondensationen von Malonitril mit 1,4-Diketonen unter NH<sub>4</sub>Ac/HAc-Katalyse in Benzol die gelben Cyclopentadiene **3a, b**. Aus der Benzolphase des Reaktionsansatzes für **3a** ließ sich auch ein Zwischenprodukt, das farblose offenkettige Tetracyanhexadien **2a**, in 8proz. Ausbeute isolieren. Versuche zum Abfangen des analogen **2b** wurden nicht unternommen.



An charakteristischen funktionellen Gruppen zeigt **2a** im IR-Spektrum (KBr) lediglich eine konjugierte Nitrilbande bei 2232/cm und eine C=C-Valenzschwingung bei 1577/cm. Das NMR-Spektrum (Aceton-d<sub>6</sub>) besteht nur aus zwei scharfen Singulets bei  $\delta_{\text{CH}_3} = 2.43$  ppm und  $\delta_{\text{CH}_2} = 3.00$  im Verhältnis 3:2. Die paramagnetische Verschiebung beider Signale im Vergleich zu denen des Acetylacetons ( $\delta_{\text{CH}_3} = 2.12$  ppm,  $\delta_{\text{CH}_2} = 2.64$  ppm) spiegelt den stärkeren Elektronensog der Dicyanmethylgruppen wider. Erwartungsgemäß geht **2a** beim Kochen in Benzol unter NH<sub>4</sub>Ac/HAc-Katalyse in **3a** über.

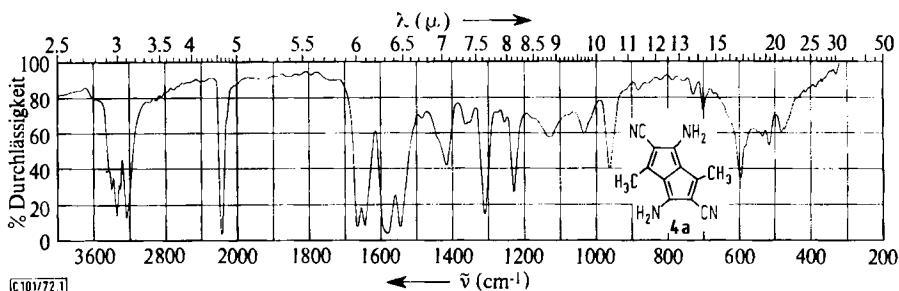
Das IR-Spektrum (KBr) von **3a** deutet auf das Vorliegen einer primären Aminogruppe (3425, 3344, 3257 sowie 1661/cm) neben drei Nitrilgruppen (2222, 2208 und 2188/cm) hin, während das NMR-Spektrum (Aceton-d<sub>6</sub>, Singulets bei  $\delta_{\text{CH}_3} = 2.43$  ppm,  $\delta_{\text{CH}_3} = 2.53$ ,  $\delta_{\text{CH}_2} = 3.87$  und  $\delta_{\text{NH}_2} = 6.5-7.5$ ) andere Tautomere mit einer von **3** abweichenden Lage der Doppelbindungen ausschließt. Im Falle von **3b** isolierten wir von den beiden möglichen Cyclopentadien-Isomeren lediglich das oben aufgeführte mit  $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ , wie die NMR-Daten des in Abschnitt B beschriebenen Amino-pyridincarbonitrils **6b** zweifelsfrei beweisen.

<sup>4)</sup> *R. Bloch, R. A. Marty* und *P. de Mayo*, J. Amer. chem. Soc. **93**, 3071 (1971).

<sup>5)</sup> Kurzmitteilung: *K. Hartke* und *R. Matusch*, Angew. Chem. **84**, 61 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. **11**, 50 (1972).

Die Cyclopentadiene **3** zeichnen sich durch eine acide Methylengruppe und eine primäre Aminogruppe aus, die zwei unterschiedliche Ringschlußreaktionen zum Amino-pentalencarbonitril und zum Amino-pyrindincarbonitril voraussehen lassen. Die Bildungstendenz des letzteren ist relativ groß; auf Zusatz basischer Katalysatoren entstehen aus **3** in nahezu quantitativer Ausbeute die entsprechenden, in Abschnitt B beschriebenen Amino-pyrindincarbonitrile **6**. Von den zahlreichen Ringschlußversuchen zu den Amino-pentalencarbonitrilen **4** unter Einsatz verschiedener Katalysatoren und Lösungsmittel hat sich bislang ein mehrstündiges Erhitzen in Eisessig als optimale Methode erwiesen. Nach 4 Stunden zeigen IR- und NMR-Spektren nurmehr  $\sim 10\%$  Ausgangsmaterial an. Die notwendige chromatographische Reinigung der entstandenen 1.4-Diamino-3.6-dialkyl-pentalen-dicarbonitrile-(2.5) **4** ist infolge ihrer schweren Löslichkeit recht aufwendig. Außerdem beobachtet man auf der sauren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule eine partielle Zersetzung der Pentalene, die teilweise durch ihre Sauerstoffempfindlichkeit in Lösung und teilweise durch die Oberflächenaktivität des Adsorbens bedingt ist. In fester Phase besitzen die blauschwarzen Pentalene **4** eine auffallende Stabilität. Sie zersetzen sich erst oberhalb  $300^\circ$  und sind auch nach zweijähriger Lagerung bei Raumtemperatur unter Luftzutritt unverändert.

Die für **4** vorgeschlagene Pentalenstruktur ergibt sich aus den Elementaranalysen, dem für **4a** massenspektrometrisch ermittelten Molekulargewicht und spektroskopischen Daten. Während das NMR-Spektrum ( $\text{DMSO-d}_6$ ) von **4a** erwartungsgemäß nur zwei Singulets ( $\delta\text{CH}_3 = 2.07$  ppm und  $\delta\text{NH}_2 = 7.67$  ppm, breit) aufweist, läßt das charakteristische IR-Spektrum (vgl. Abbild. 1) auf Grund der Banden um  $3.0$  und  $6.0 \mu$  ( $\text{NH}_2$ ) sowie  $4.5 \mu$  ( $\text{C}=\text{N}$ ) sowohl primäres Amin als auch konjugiertes Nitril in der Molekel vermuten. Die Absorptionsbanden bei  $1587$  und  $1550/\text{cm}$  müssen den  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen des Pentalengerüsts zugeordnet werden.

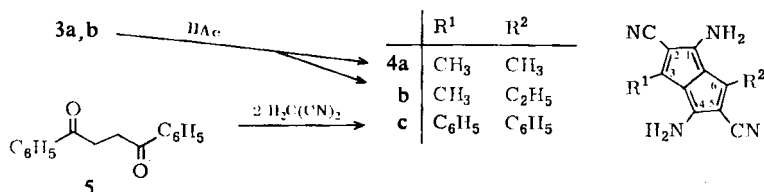


Abbild. 1. IR-Spektrum (KBr) von 1.4-Diamino-3.6-dimethyl-pentalen-dicarbonitril-(2.5) (**4a**)

Während der vorstehend beschriebene Weg sehr wahrscheinlich auch mit weiteren aliphatisch substituierten 1.4-Diketonen zu den Amino-pentalencarbonitrilen **4** führt, ergaben sich beim Einsatz aromatisch substituiertes 1.4-Diketone erhebliche Schwierigkeiten. Kondensiert man 1-Phenyl-pentandion-(1.4) mit Malonitril unter  $\text{NH}_4\text{Ac}/\text{HAc}$ -Katalyse in Benzol, so wird der Katalysator unter Bildung des schon von Paal<sup>6)</sup> beschriebenen 2-Methyl-5-phenyl-pyrrols abgefangen. Verwendet man hin-

<sup>6)</sup> C. Paal, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 370 (1885).

gegen Piperidinacetat oder Morpholinacetat zur Katalyse, so bildet sich ausschließlich ein Gemisch der beiden zu erwartenden Amino-pyridincarbonitrile **6c** und **d** (vgl. Abschnitt B). Vergleichbare Beobachtungen machten wir beim Einsatz des Dibenzoyl-äthans (**5**). In beiden Fällen cyclisiert offenbar die zu **3** analoge Cyclopentadien-Zwischenstufe unter dem Einfluß der basischeren Amine zur Pyridin-Struktur. Kondensiert man **5** mit Malonitril unter Zusatz von Piperidinacetat in siedendem Äthanol, so läßt sich durch Chromatographie an einer basischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule unter Stickstoff eine geringe Menge des 1,4-Diamino-3,6-diphenyl-pentalen-dicarbonitrils-(2.5) (**4c**) isolieren.



Die Pentalene **4a**–**c** zeichnen sich durch sehr charakteristische Elektronenspektren aus, deren Maxima mit den zugehörigen Extinktionskoeffizienten und den entsprechenden Daten anderer nicht anellierter Pentalene in Tab. 1 zusammengefaßt sind.

Tab. 1. Maxima der Elektronenspektren nicht anellierter Pentalene

Verbindung	Lösungsmittel	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] (log $\epsilon$ )				
<b>1a</b> <sup>7)</sup>	—	659 (verboten)	335 ( $f = 0.45$ )	273 ( $f = 0.29$ )	232 ( $f = 0$ )	
<b>1b</b> <sup>2)</sup>	Dioxan	720 (1.95)	380 (3.99)	310 (4.52)		
<b>1c</b> <sup>3)</sup>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	618 (2.56)	384 (4.04)	329 (4.42)	236 (4.21)	
<b>1d</b> <sup>4)</sup>	Film (–196°)	~620	335		210	
<b>4a</b>	$\text{CH}_3\text{OH}$	656 (3.55)	434 (4.18)	319 (4.39)	278 (4.86)	
<b>4b</b>	$\text{CH}_3\text{OH}$	656 (3.40)	436 (4.07)	319 (4.31)	278 (4.74)	
<b>4c</b>	$\text{CH}_3\text{OH}$	614 (3.61)		342 (4.19)	245 (4.37)	202 (4.72)

Bis auf die Absorption um 435 nm stimmen Lage und Intensität der übrigen Maxima von **4a** und **b** befriedigend mit theoretischen Rechnungen (vgl. **1a**) und entsprechenden Daten anderer Pentalene überein. Im Vergleich mit **4a** und **b** fallen die Abweichungen des strukturanalogen **4c** auf. Diese lassen sich vermutlich mit dem Raumbedarf der beiden Phenylsubstituenten erklären, wodurch die gleichzeitige planare Anordnung von Aminogruppe und Benzolring verhindert wird. Erwähnungs-

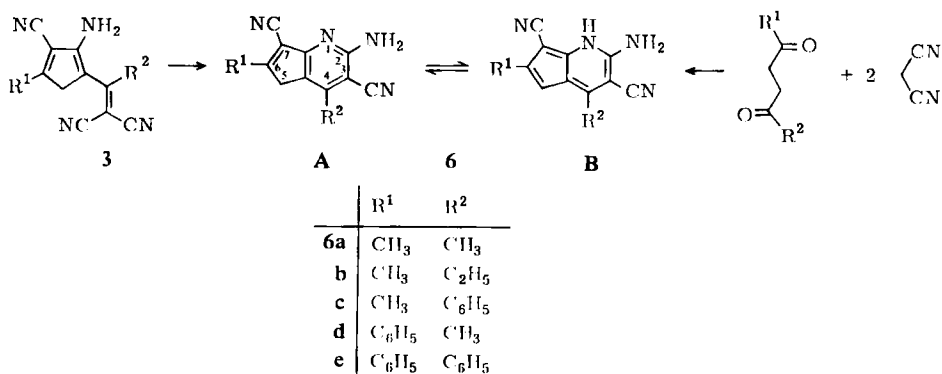
<sup>7)</sup> Nach kürzlich publizierten MO-Berechnungen, vgl. *N. C. Baird* und *R. M. West*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 3072 (1971).

wert erscheint ferner die deutliche Fluoreszenz der gelösten Pentalene **4**. Das Emissionsspektrum zeigt Maxima bei 380 und 417 nm, wenn man eine Excitationswellenlänge von 340 nm wählt.

Die ungewöhnliche chemische und thermische Stabilität der Amino-pentalen-carbonitrile **4** geht vermutlich auf die Push- und Pull-Wechselwirkung von Amino- und Nitrilgruppe an den Enden beider Dien-Teilstrukturen zurück. Es liegt somit ein ähnlicher Stabilisierungsmechanismus eines Doppelbindungssystems durch Donator- und Akzeptorgruppen vor wie bei den kürzlich dargestellten 2,4-Bis-dialkylamino-cyclobutadien-dicarbonsäure-(1,3)-estern<sup>8,9)</sup>.

## B. Amino-pyrindincarbonitrile

Wie bereits in Abschnitt A erwähnt wurde, gehen die Amino-cyclopentadiene **3** sehr leicht unter Basenkatalyse in die Amino-pyrindincarbonitrile **6** über. Verwendet man bei der *Knoevenagel*-Kondensation der 1,4-Diketone mit dem Malonitril anstelle des  $\text{NH}_4\text{Ac}/\text{HAc}$ -Katalysators das wirksamere Piperidinacetat, dann läßt sich die Cyclopentadien-Zwischenstufe **3** nicht mehr abfangen, sondern man erhält unmittelbar **6**. So konnten wir **6a, b** sowohl aus **3** als auch direkt aus dem 1,4-Diketon gewinnen, während zur Darstellung von **6c–e** nur der letzte Weg möglich ist. Bei Einsatz des nicht symmetrisch gebauten 1-Phenyl-pentandions-(1,4) entsteht ein mechanisch leicht zu trennendes Gemisch aus **6c** und **d**, dessen prozentuale Zusammensetzung durch Wahl des Katalysators und Lösungsmittels beeinflussbar ist.



Das zu Beginn unserer Arbeiten unbekannt **6a** ist inzwischen auch von *Junek* und *Schaur*<sup>10)</sup> aus Acetylaceton und Malonitril in siedendem Äthanol mit Piperidin oder Natronlauge als Katalysator ohne Isolierung der Zwischenstufe **2** und **3** mit ihren Folgeprodukten erhalten worden. Da wir von den Amino-pyrindincarbonitrilen **6** trotz ihrer Schwerlöslichkeit befriedigende NMR-Spektren erhalten konnten, erlauben uns diese, detailliertere Strukturansagen zu machen.

<sup>8)</sup> *R. Gompper* und *G. Seybold*, *Angew. Chem.* **80**, 804 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 824 (1968).

<sup>9)</sup> *M. Neuenschwander* und *A. Niederhauser*, *Chimia [Aarau]* **22**, 491 (1968), und *Helv. chim. Acta* **53**, 519 (1970).

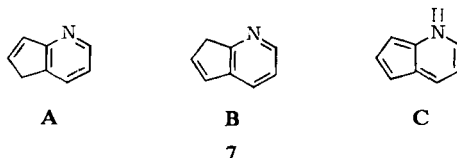
<sup>10)</sup> *H. Junek* und *R. J. Schaur*, *Mh. Chem.* **99**, 89 (1968).

Sämtliche Vertreter von **6** zeigen in Lösung ein charakteristisches, von der Polarität des Lösungsmittels abhängiges Tautomeriegleichgewicht zwischen der *5H*-Pyridinstruktur **6A** und der Pseudoazulenstruktur **6B**. Erwartungsgemäß wird das polarere Pseudoazulentautomere **6B** mit einer positiven Teilladung im 6-Ring und einer negativen Teilladung im 5-Ring durch wachsende Polarität des Lösungsmittels begünstigt. In Tab. 2 ist die NMR-spektroskopisch ermittelte prozentuale Zusammensetzung des Tautomerengleichgewichtes in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid wiedergegeben. Leider war es infolge der Löslichkeitsverhältnisse nicht möglich, weniger polare Lösungsmittel in den Rahmen dieser Untersuchungen einzubeziehen. Aber selbst die relativ geringe Polaritätsdifferenz zwischen Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid beeinflusst die Gleichgewichtslage nachhaltig.

Tab. 2. Prozentanteil der Pseudoazulene **6B** am Tautomerengleichgewicht **6A**  $\rightleftharpoons$  **6B**

	DMF-d <sub>7</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>
<b>6aB</b>	42%	68%
<b>6bB</b>	43%	74%
<b>6cB</b>	44%	77%
<b>6dB</b>	83%	98%
<b>6eB</b>	90%	100%

Das unsubstituierte *5H*-1-Pyridin **7A** ist erstmals von *Robison*<sup>11)</sup> dargestellt und von *Anderson* und *Ammon*<sup>12)</sup> spektroskopisch eingehender untersucht worden. Danach liegt in Lösung (CCl<sub>4</sub>) ein Gleichgewicht des *5H*-Tautomerer **7A** mit dem *7H*-Tautomerer **7B** vor. Die bereits von *Robison* beobachtete Orange-Färbung von **7**, die sich weder chromatographisch noch destillativ entfernen läßt, wird von *Reese*<sup>12)</sup> sowie von *Anderson* und *Ammon*<sup>12)</sup> auf einen geringen Anteil (ca. 0.1%) des *1H*-Tautomerer **7C** zurückgeführt, da das in der *1H*-Struktur fixierte 1-Methyl-*1H*-1-pyridin infolge einer ausgeprägten Absorptionsbande um 480 nm tief rot ist. Auch die Anellierung des Pyridinringes in 2.3-Stellung erhöht nicht den Anteil des **7C** entsprechenden NH-Tautomerer, wie *Eisch* und *Gadek*<sup>13)</sup> kürzlich am Beispiel des Benzo[*b*][1]pyridins zeigen konnten. An der Stabilisierung der Pseudoazulenstruktur bei den von uns dargestellten Pyridinen **6** hat die Aminogruppe in 2-Stellung vermutlich einen entscheidenden Anteil.

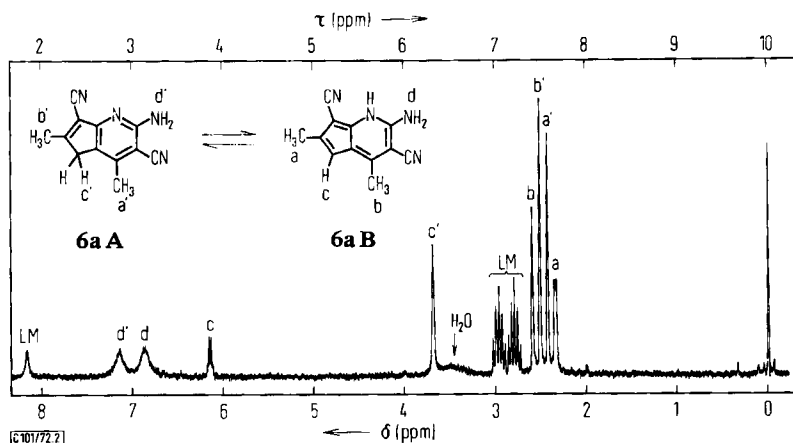


Aus dem in Abbild. 2 als Beispiel wiedergegebenen NMR-Spektrum von **6a** geht die Zuordnung der Protonensignale zu den beiden Tautomerer hervor. Als wesentliches Kriterium für das Pseudoazulen haben wir die Kopplung ( $J = 1.15$  Hz) zwischen dem Methinproton und der benachbarten Methylgruppe am 5-Ring herangezogen. Bei den entsprechenden Signalen des Pyridins tritt keine meßbare Kopplung auf.

<sup>11)</sup> *M. M. Robison*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6254 (1958).

<sup>12)</sup> *C. B. Reese*, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3979 (1962); *A. G. Anderson jr.* und *H. L. Ammon*, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 2579, sowie Tetrahedron [London] **23**, 3601 (1967).

<sup>13)</sup> *J. J. Eisch* und *F. J. Gadek*, J. org. Chemistry **36**, 2065 (1971).



Abbild. 2. NMR-Spektrum (DMF- $d_7$ ) des 5H- und 1H-2-Amino-4,6-dimethyl-1-pyridin-dicarbonitrils-(3.7) (**6aA** und **6aB**)

Dieses Kopplungskriterium gestattet auch eine eindeutige Aussage über die Stellung der Methyl- und Äthylgruppe in dem Cyclopentadien **3b** und im zugehörigen Pyridin **6b**. Im NMR-Spektrum (DMSO- $d_6$ ) von **6b** (vgl. Angaben im experimentellen Teil) erscheinen nämlich nur zwei Signale für eine Methylgruppe an einem  $sp^2$ -Kohlenstoffatom, von denen das bei höherem Feld ( $\delta = 2.29$  ppm) dem Pseudoazulen **6bB**, das bei niederem Feld ( $\delta = 2.45$  ppm) dem Pyridin **6bA** zuzuordnen ist. Die Stellung dieser Methylgruppe am 5-Ring läßt sich eindeutig aus der Aufspaltung des Hochfeldsignals zu einem Dublett ( $J = 1.15$  Hz) ableiten. Auf Grund analoger Argumente ist es weiterhin leicht möglich, zwischen den nebeneinander gebildeten Isomeren **6c** und **d** zu differenzieren.

In Trifluoressigsäure werden die Pyridine **6** am N-1 protoniert und liegen ausschließlich als Kationen vor. Dadurch vereinfachen sich die NMR-Spektren, so daß man beispielsweise für **6a** nur drei scharfe Singuletts beobachtet:  $\delta_{CH_3} = 2.75$  und  $2.80$  ppm sowie  $\delta_{CH_2} = 3.99$  ppm. In Deuterionatronlauge lösen sich die Pyridine **6** als Anionen unter Verlust eines Protons von der aciden  $CH_2$ -Gruppe des Cyclopentadienringes. Das entsprechende NMR-Spektrum von **6a** weist lediglich zwei Methylsignale bei  $\delta = 2.22$  und  $2.47$  ppm auf, da offenbar auch das am 5-Ring verbleibende Proton gegen Deuterium ausgetauscht wird. Als Folge hiervon wird auch die Methylgruppe am 5-Ring als scharfes Singulett registriert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir vielmals für die Förderung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

Die spektroskopischen Daten wurden mit folgenden Geräten erhalten: Massenspektren mit dem Atlas CH-4, IR-Spektren mit dem PE 221 und PE 235 der Firma Perkin-Elmer, UV-Spektren mit dem Zeiss-Spektralphotometer PMQII und NMR-Spektren mit dem Varian A 60-A und T 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard ( $\delta = 0.00$  ppm), Abkürzungen: d = Dublett, m = Multiplett, q = Quadrupelett, s = Singulett und t = Triplett). Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

*2-Amino-5-methyl-3-[1-methyl-2,2-dicyan-vinyl]-cyclopentadien-(2.5)-carbonitril-(1)* (**3a**): 26.4 g (0.4 Mol) *Malonitril*, 2 g getrocknetes und fein zerriebenes  $NH_4Ac$  und 2 g *Eisessig* werden in 250 ccm Benzol unter Rühren zum Sieden erhitzt. Dann tropft man innerhalb 30 Min. 22.8 g (0.2 Mol) *Acetylaceton* hinzu und kocht am Wasserabscheider, bis kein Wasser mehr austritt. Der ausgefallene gelbe, nadelförmige Niederschlag (26.0 g, 62%) wird mit je 50 ccm Äthanol, Wasser und Äthanol gewaschen und kann aus Acetonitril umkristallisiert werden. Schmp. 285° (Zers.).

$C_{12}H_{10}N_4$  (210.2) Ber. C 68.55 H 4.79 N 26.65 Gef. C 68.51 H 4.92 N 26.76

*2.5-Dimethyl-1.1.6.6-tetracyan-hexadien-(1.5)* (**2a**): Die Benzolschicht von **3a** wird mit wäbr. Kochsalzlösung ausgeschüttelt, getrocknet, bei Temp.  $<50^\circ$  i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus warmem Äthanol ( $<50^\circ$ ) umkristallisiert. Blaßgelbe Nadeln (3.3 g, 8%) vom Schmp. 127°.

$C_{12}H_{10}N_4$  (210.2) Ber. C 68.55 H 4.79 N 26.65 Gef. C 68.68 H 4.91 N 26.53

*2-Amino-5-methyl-3-[1-äthyl-2,2-dicyan-vinyl]-cyclopentadien-(2.5)-carbonitril-(1)* (**3b**): Analog **3a** aus *Heptandion-(2.5)* und *Malonitril* in 36proz. Ausbeute. Gelbe Kristalle (aus Acetonitril) vom Schmp. 192°.

IR (KBr): 3436, 3356, 3268 und 1664 ( $NH_2$ ); 2237, 2212 und 2188 ( $C\equiv N$ ); 1610 und 1538/cm ( $C=C$ ).

NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 1.19$  ppm (t,  $CH_3CH_2$ ), 2.70 (q,  $CH_3CH_2$ ), 2.39 (s,  $CH_3$ ), 3.80 (s,  $CH_2$  5-Ring),  $\sim 7.75$  (s,  $NH_2$ , breit).

$C_{13}H_{12}N_4$  (224.3) Ber. C 69.62 H 5.39 N 24.99 Gef. C 69.20 H 5.23 N 24.96

*1.4-Diamino-3.6-dimethyl-pentalen-dicarbonitril-(2.5)* (**4a**): 0.42 g (2 mMol) **3a** werden in 100 ccm *Eisessig* 6 Stdn. gekocht. Nach sorgfältigem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 30 ccm Aceton heiß gelöst, auf eine 40 cm lange, mit Aceton/Methylenchlorid (1:1) befeuchtete  $Al_2O_3$ -Säule (sauer, Woelm) gebracht und mit derselben Mischung eluiert, bis das Eluat blaugrün abtropft. Dann läßt man die Säule im oberen Bereich trockenlaufen, entfernt 7–8 cm der oberen Füllung und eluiert die restliche Säule mit Methanol. Nach Abziehen des Methanols und Trocknen des Rückstandes i. Feinvak. kann aus Äthanol umkristallisiert werden. 0.17 g (41%) blauschwarze Kristalle, die sich oberhalb 300° zersetzen. Anstelle der chromatographischen Reinigung läßt sich die Substanz auch bei  $\sim 215^\circ$  i. Feinvak. sublimieren.

$C_{12}H_{10}N_4$  (210.3) Ber. C 68.55 H 4.79 N 26.65

Gef. C 68.67 H 4.88 N 26.82 Mol.-Gew. 210 (massenspektrometrisch)

*1.4-Diamino-3-methyl-6-äthyl-pentalen-dicarbonitril-(2.5)* (**4b**): Analog **4a** aus **3b** in 38proz. Ausbeute. Blauschwarze Nadeln, Zers. ab 330°.

IR (KBr): 3367, 3226, 3175 (Schulter) und 1689, 1669 ( $NH_2$ ); 2188 ( $C\equiv N$ ); 1587, 1570/cm (Schulter) ( $C=C$ ).



NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 1.13$  ppm (t,  $CH_3CH_2$ ), 2.43 (q,  $CH_3CH_2$ ), 2.09 (s,  $CH_3$ ) 7.73 (s,  $NH_2$ , breit).

$C_{13}H_{12}N_4$  (224.3) Ber. C 69.62 H 5.39 N 24.99 Gef. C 69.57 H 5.46 N 24.43

**1.4-Diamino-3.6-diphenyl-pentalen-dicarbonitril-(2.5) (4c):** 2.38 g (10 mMol) *Dibenzoyl-äthan* und 1.32 g (20 mMol) *Malonitril* werden mit 2.0 g *Piperidinacetat* 24 Stdn. in Äthanol gekocht. Der nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wird mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet, mit Aceton aufgenommen und an einer 30 cm langen  $Al_2O_3$ -Säule (basisch, Woelm) mit Aceton unter Stickstoff chromatographiert. Die blaugrüne Fraktion wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand i. Feinvak. getrocknet und sublimiert. Bei Umkristallisationsversuchen wurde Zersetzung beobachtet. Blauschwarze Kristalle (2–3% Ausb.), deren Zersetzungstemperatur mit den experimentellen Gegebenheiten variiert. Die erhaltene Probe war nicht analysenrein.

IR (KBr): 3571 (Schulter), 3413, 3311 und 3205 ( $NH_2$ ); 2203/cm ( $C \equiv N$ ).

$C_{22}H_{14}N_4$  (334.4) Ber. C 79.02 H 4.22 N 16.77

Gef. C 79.43 H 4.90 N 17.17 Mol.-Gew. 334 (massenspektrometrisch)

**2-Amino-4.6-dimethyl-5H-1-pyridin-dicarbonitril-(3.7) (6a)**<sup>10</sup>: 2.1 g (10 mMol) **3a** werden in 800 ccm Äthanol nach Zugabe von 0.5 ccm konz. wäßr. *Natronlauge* kurz zum Sieden erhitzt. Dabei scheidet sich **6a** in Form cremefarbener Kristalle ab. Aus der neutralisierten, eingeeengten und mit Wasser verdünnten Mutterlauge läßt sich eine zweite Fraktion gewinnen (insgesamt 2.0 g, 95%). Schmp. 280° (Zers.) aus Äthanol (Lit.<sup>10</sup>): Schmp. 280°. **6a** läßt sich auch unmittelbar aus *Acetonylacetone* und *Malonitril* in Äthanol unter Zusatz von *Natronlauge*<sup>10</sup>, *Piperidin* oder *Morpholin* darstellen.

IR (KBr): 3472, 3311, 3175 und 1639 ( $NH_2$ ); 2227 und 2212 ( $C \equiv N$ ); 1592, 1567 und 1560/cm ( $C=C$ ).

**2-Amino-6-methyl-4-äthyl-5H-1-pyridin-dicarbonitril-(3.7) (6b):** Analog **6a** aus **3b** in 92proz. Ausb., cremefarbene Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 216° (Zers.).

IR (KBr): 3484, 3322, 3185 und 1650 ( $NH_2$ ); 2232 und 2217 ( $C \equiv N$ ); 1597 und 1570/cm ( $C=C$ ).

NMR (DMSO- $d_6$ ): **6bA**:  $\delta = 1.22$  ppm (t,  $CH_3CH_2$ ), 2.70 (q,  $CH_3CH_2$ ), 2.45 (s, 6- $CH_3$ ), 3.67 (s,  $CH_2$ ), 6.91 (s,  $NH_2$ , breit).

**6bB**:  $\delta = 1.27$  ppm (t,  $CH_3CH_2$ ), 2.88 (q,  $CH_3CH_2$ ), 2.29 (d, 6- $CH_3$ ,  $J = 1.15$  Hz), 6.09 (q, 5-H,  $J = 1.15$  Hz), 6.91 (s,  $NH_2$  breit), 12.8 (s, NH, breit).

$C_{13}H_{12}N_4$  (224.3) Ber. C 69.62 H 5.39 N 24.99 Gef. C 69.45 H 5.33 N 24.95

**2-Amino-6-methyl-4-phenyl-5H-1-pyridin-dicarbonitril-(3.7) (6c):** 3.52 g (20 mMol) *1-Phenyl-pentandion-(1.4)*<sup>14</sup> und 2.64 g (40 mMol) *Malonitril* werden nach Zugabe einer Spatelspitze *Piperidinacetat* in Benzol unter Rühren am Wasserabscheider erhitzt, bis kein Wasser mehr austritt (~6 Stdn.). Der Niederschlag (4.0 g, 74%) wird abgesaugt, mit je 20 ccm Äthanol, Wasser und Äthanol gewaschen und aus Nitromethan umkristallisiert. Neben großen, fast farblosen Kristallen (**6c**, 25%), Schmp. 268°, fällt ein mikrokristalliner, gelber

<sup>14</sup> Nach der Vorschrift von C. Paal, Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 2865 (1883), aus Natrium-acetessigsäure-äthylester und  $\omega$ -Brom-acetophenon dargestellt. Dabei entsteht neben dem bereits von C. Paal und A. Hoermann, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 3225 (1889), identifizierten Bis-phenacyl-acetessigsäure-äthylester in ~5proz. Ausbeute das 2-Hydroxy-5-phenyl-3-acetyl-furan (Schmp. 111°). Letzteres sublimiert nach Destillation des Phenacyl-acetessigsäure-äthylesters (Sdp.<sub>0.03</sub> 81°) in Form farbloser Kristalle.

Niederschlag (**6d**, 75%) aus. Nach dem Trocknen lassen sich beide Substanzen durch Sieben trennen. Mit *Morpholinacetat* in Benzol beträgt der prozentuale Anteil an **6c** 36%, in Tetrachlorkohlenstoff 61%.

IR (KBr): 3497, 3333, 3195 und 1639 (NH<sub>2</sub>); 2242 und 2217 (C≡N); 1610, 1592, 1567 und 1560/cm (C=C).

NMR (DMF-d<sub>7</sub>): **6cA**: δ = 2.48 ppm (s, CH<sub>3</sub>), 3.66 (s, CH<sub>2</sub>), 7.0 (s, NH<sub>2</sub>, breit), 7.69 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**6cB**: δ = 2.32 ppm (d, CH<sub>3</sub>, J = 1.15 Hz), 5.84 (q, 5-H, J = 1.15 Hz), 7.0 (s, NH<sub>2</sub>, breit), 7.69 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (272.3) Ber. C 74.98 H 4.44 N 20.58 Gef. C 75.01 H 4.34 N 20.48

*2-Amino-4-methyl-6-phenyl-5H-1-pyrindin-dicarbonitril-(3.7)* (**6d**): Der bei **6c** beschriebene, mikrokristalline, gelbe Niederschlag ist **6d**, Schmp. 308° (Zers.).

IR (KBr): 3484, 3333, 3205 und 1642 (NH<sub>2</sub>); 2232 und 2208 (C≡N); 1608, 1587 und 1572/cm (C=C).

NMR (DMF-d<sub>7</sub>): **6dA**: δ = 2.48 ppm (s, CH<sub>3</sub>), 4.22 (s, CH<sub>2</sub>, durch Benzolring paramagnetisch verschoben), alle übrigen Signale übereinstimmend mit **6dB**.

**6dB**: δ = 2.69 ppm (s, CH<sub>3</sub>), 6.76 (s, 5-H, durch Benzolring paramagnetisch verschoben), 7.30 (s, NH<sub>2</sub>, breit), 7.65 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (272.3) Ber. C 74.98 H 4.44 N 20.58 Gef. C 75.20 H 4.48 N 20.41

*2-Amino-4.6-diphenyl-5H-1-pyrindin-dicarbonitril-(3.7)* (**6e**): 11.9 g (0.05 Mol) *Dibenzoyl-äthan* und 6.6 g (0.1 Mol) *Malonitril* werden in Benzol unter Rühren am Wasserabscheider 12 Stdn. erhitzt. Während der ersten 3 Stdn. tropft man eine benzolische Lösung von 7 ccm *Piperidin* und 14 ccm *Eisessig* hinzu. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Zusatz von Äthanol scheiden sich 7.2 g (43%) gelbe Kristalle ab, die sich aus Eisessig umkristallisieren lassen. Schmp. 305° (Zers.).

IR (KBr): 3436, 3390, 3333, 3226 und 1647 (NH<sub>2</sub>); 2217 und 2193/cm (C≡N).

NMR (DMF-d<sub>7</sub>): **6eA**: δ = 4.16 ppm (s, CH<sub>2</sub>), andere Signale fallen vermutlich mit **6eB** zusammen.

**6eB**: δ = 6.35 ppm (s, 5-H), 7.0–8.2 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und NH<sub>2</sub>).

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> (334.4) Ber. C 79.02 H 4.22 N 16.77 Gef. C 79.46 H 4.55 N 16.76

[101/72]