

Synthesen mit Nitrilen, XXXV¹⁾

Reaktionen von Tetracyanäthylen mit Heterocyclen

Hans Junek* und Hans Aigner

Institut für Organische Chemie der Universität Graz, A-8010 Graz, Heinrichstr. 28

Eingegangen am 18. Oktober 1972

Bei der Umsetzung von Tetracyanäthylen mit Barbitursäuren werden in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur Tetrahydro-2*H*-pyrano[2.3-*d*]pyrimidine (**2a**, **b**) oder Dipyrimidinylmalodinitrile (**3a**, **b**) erhalten. 1,3-Disubstituierte 5-Pyrazolone reagieren in ähnlicher Weise. Aus 3-Aminopyrazolen und Tetracyanäthylen entstehen unter Eliminierung von HCN (Tricyanvinyl)pyrazole (**12a**, **b**), welche zu Pyrazolo[3.4-*b*]pyridinen (**13a**–**c**) cyclisiert werden können.

Syntheses with Nitriles, XXXV¹⁾

Reactions of Tetracyanoethylene with Heterocyclic Compounds

The reaction of tetracyanoethylene with barbituric acids yields tetrahydro-2*H*-pyrano[2.3-*d*]pyrimidines (**2a**, **b**) or dipyrimidinylmalonodinitriles (**3a**, **b**) depending on the reaction temperature. 1,3-Disubstituted 5-pyrazolones react in a similar way. Reaction of 3-aminopyrazoles with tetracyanoethylene results in elimination of HCN and formation of (tricyanovinyl)pyrazoles (**12a**, **b**), which cyclize to pyrazolo[3.4-*b*]pyridines (**13a**–**c**).

Tetracyanäthylen (TCÄ) zeigt gegenüber bestimmten CH-aciden Verbindungen eine bemerkenswerte Reaktivität. Additionsreaktionen im Sinne von Tetracyanalkylierungen^{1a,2)}, partielle Retro-Michael-Reaktionen, welche zur Ausbildung einer Dicyanmethylen-Gruppe führen³⁾, und cyclisierende Additionen sind einige Beispiele dafür. Außer den bereits beschriebenen Umsetzungen von TCÄ mit carbocyclischen 1,3-Diketonen wie Dihydroresorcin und 5,5-Dimethyldihydroresorcin²⁾, ferner 4-Hydroxycumarin¹⁾ und 4-Hydroxycarbostyryl¹⁾ bzw. Oxindol⁴⁾ sind nun weitere 5- und 6-gliedrige Heterocyclen in diese Untersuchungsreihe einbezogen worden. Um Vergleichsmöglichkeiten bezüglich des Angriffes von TCÄ an den entsprechenden CH- bzw. NH-aciden Stellen zu erhalten, ist stets ohne Katalysatorzusatz (Lewis-Säuren etc.) gearbeitet worden.

Barbitursäure

Die Umsetzung von Barbitursäure (**1a**) mit TCÄ in Äthanol führt je nach den Reaktionsbedingungen zu zwei verschiedenen Produkten (**2** und **3**). Primär kann aus der roten Mutterlauge eine gelbe Verbindung **2a** gewonnen werden. Wird bei erhöhter Temperatur gearbeitet, so geht der prozentuelle Anteil an **2a** zurück, und man erhält

¹⁾ XXXIV. Mitteil.: A. M. Braun, H. Loeliger und H. Junek, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1467 (1972).—^{1a)} H. Junek, *Mh. Chem.* **96**, 1421 (1965).

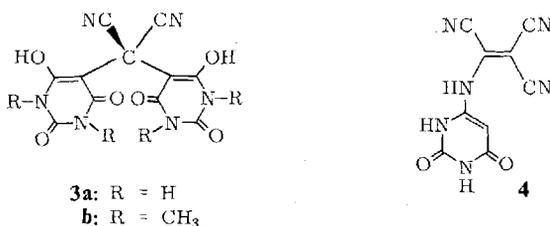
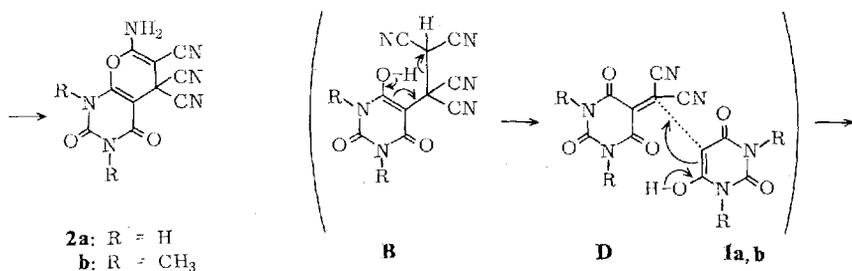
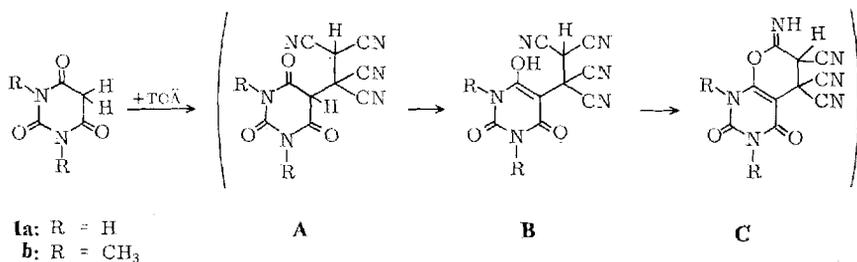
²⁾ H. Junek und H. Aigner, *Z. Naturforsch.* **25b**, 1423 (1970).

³⁾ H. Junek und H. Sterk, *Tetrahedron Letters* [London] **40**, 4309 (1968).

⁴⁾ H. Junek und H. Aigner, *Mh. Chem.* **102**, 622 (1971).

aus der gelblichen Lösung das farblose Produkt **3a** (Molverhältnis TCÄ: Barbitursäure 1:1). Es ist nicht möglich, das isolierte **2a** durch Erhitzen in **3a** überzuführen. Der Elementaranalyse nach ist **2a** ein Additionsprodukt von einem Mol TCÄ an 1 Mol **1a**, während **3a** aus 2 Mol Barbitursäure, verbunden durch das C(CN)₂-Fragment, besteht. Für den Strukturbeweis ausschlaggebend ist, daß es nicht gelingt, 5,5-Diäthylbarbitursäure mit TCÄ umzusetzen, andererseits aber *N,N'*-Dimethylbarbitursäure (**1b**) mit TCÄ die homologen Verbindungen **2b** und **3b** liefert. Da **1b** keine NH-Protonen besitzt, ist der Angriff an der Methylengruppe gesichert.

Das NMR-Spektrum von **2b** zeigt zwei Singulets bei δ 3.45 und 3.55 ppm für die beiden *N*-Methylgruppen und ein breites Signal für eine NH₂-Gruppe bei δ 9.1 ppm. Daraus kann geschlossen werden, daß das primär gebildete Michael-Addukt mit TCÄ, wie dies schon bei den carbocyclischen 1,3-Diketoverbindungen beobachtet wurde, unter Cyclisation eine Stabilisierung über eine Enolform erfährt (**A** \rightarrow **B** \rightarrow **C**). Das NMR-Spektrum schließt für das Endprodukt eine Iminform aus. Somit kommt **2a** die Struktur des 7-Amino-2,4-dioxo-1,3,4,5-tetrahydro-2*H*-pyrano[2,3-*d*]pyrimidin-5,5,6-tricarbonitrils zu, und **2b** ist das entsprechende 1,3-Dimethylderivat.

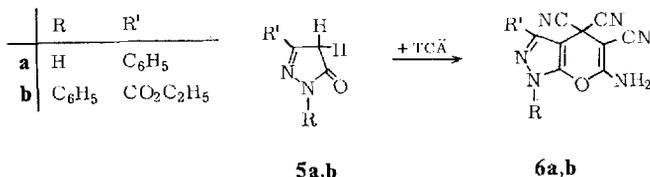


Zur Bildung von **3a** muß angenommen werden, daß bei der Reaktion von **1a, b** mit TCÄ über das Additionsprodukt **B** eine Eliminierung von Malodinitril (partielle Retro-Michael-Addition) Anlaß zur Bildung einer Dicyanmethylen-Verbindung **D** wird, welche mit weiterer Barbitursäure zum Endprodukt **3a** bzw. mit *N,N'*-Dimethylbarbitursäure zu **3b** reagiert. Die Bildung der beiden Dipyrimidinylmalodinitrile erfolgt mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, **3b** entsteht bereits nach einstündigem Erhitzen mit 60proz. Ausbeute, während zur Bildung von **3a** 4 h bei einer Ausbeute von 67% notwendig sind.

Im allgemeinen ist die Reaktivität der Pyrimidindione wesentlich geringer als die der carbocyclischen 1,3-Diketone. Während Dimedonmonoimin von TCÄ an der Methylengruppe angegriffen wird und unter HCN-Abspaltung eine Cyclisierung erfolgt²⁾, liefert 4-Aminouracil im Sinne der Amin-HCN-Austauschreaktion⁵⁾ das Tricyanvinylierungsprodukt **4**.

5-Pyrazolone

5-Pyrazolone erweisen sich als sehr reaktionsfähige Substrate gegenüber TCÄ. 3-Phenyl-5-pyrazolon und 3-Äthoxycarbonyl-1-phenyl-5-pyrazolon (**5a, b**) ergeben unter cyclisierender Addition die Pyrano-pyrazole **6a, b**. Das IR-Spektrum von **6a** weist keine Carbonylschwingung auf und bestätigt daher zusammen mit der starken NH-Valenzschwingung (siehe exp. Teil) die angegebene Struktur.



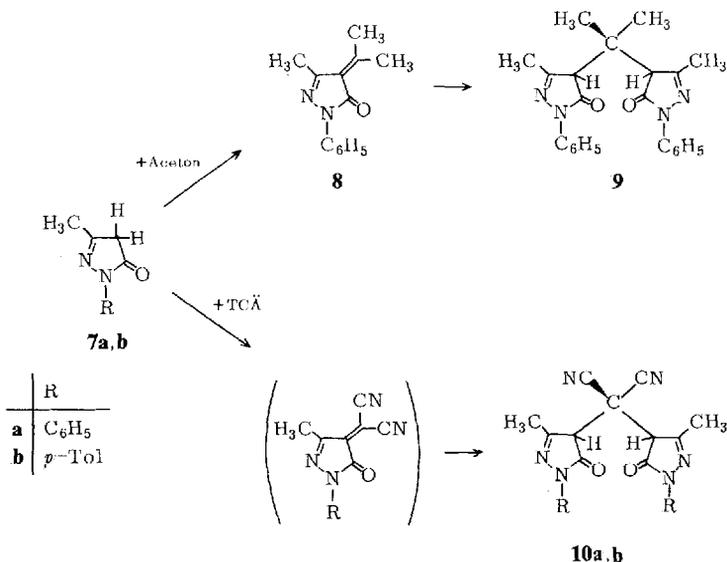
Es ist nicht möglich, 2,3-Dimethyl-1-phenyl-5-pyrazolon (Antipyrin) mit TCÄ umzusetzen. Durch die Substitution des Stickstoffs ist die Enolisierung nicht mehr möglich, die Reaktion bleibt aus. 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon und das entsprechende *p*-Tolylderivat (**7b**) ergeben mit TCÄ in Äthanol oder Acetonitril jedoch die Additionsprodukte **10a, b**. Aus dem IR-Spektrum ist ersichtlich (siehe exp. Teil), daß für **10a, b** partielle Enolisierung angenommen werden muß. Wie bei den Barbitursäuren gelingt es auch hier nicht, die Dicyanmethylen-Verbindungen der partiellen Retro-Michael-Reaktion zu fassen. Es ist dabei interessant, eine Parallele mit der schon von Knorr⁶⁾ beschriebenen Kondensation von Aceton mit dem Pyrazolon **7a** zu ziehen, wobei in diesem Fall die gelbe Dimethylmethylen-Verbindung **8** und das farblose Isopropylidenbis(pyrazolon) **9** entstehen.

Vergleiche zwischen dem Isopropyliden- und Dicyanmethylen-Strukturelement sind auch im Hinblick auf den Farbstoffcharakter solcher Verbindungen interessant, wie dies in einer Untersuchung über Struktur und Farbe der Phenylhydrazone des (Dicyanmethylen)indandions gezeigt wurde^{7,1)}.

⁵⁾ H. Junek, H. Aigner und H. Fischer-Colbrie, Mh. Chem. **103**, 639 (1972).

⁶⁾ L. Knorr, Liebigs Ann. Chem. **238**, 137 (1887).

⁷⁾ H. Junek, H. Fischer-Colbrie, H. Aigner und A. M. Braun, Helv. chim. Acta **55**, 1459 (1972).



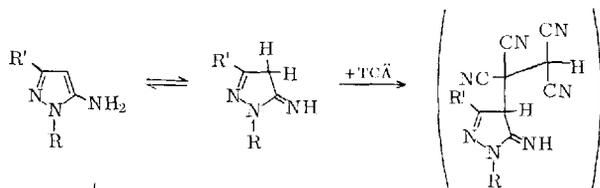
3-Aminopyrazole

Die Aminopyrazole **11a–c** werden von TCÄ in Position 4 angegriffen, das primär gebildete Addukt stabilisiert sich unter HCN-Eliminierung zu den orangefarbenen Tricyanvinyl-Verbindungen **12a, b**. Diese können unter schonenden Bedingungen isoliert werden und lassen sich aus aprotischen Lösungsmitteln unverändert umkristallisieren. Nur im Fall des Isopropylpyrazols **11c** ist die Isolierung dieser Zwischenverbindung mißlungen.

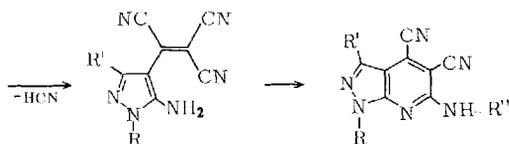
Bei höherer Temperatur läuft die Reaktion weiter, und es entstehen unter Cycloisomerisierung die gelben Pyrazolo[3.4-*b*]pyridin-carbonitrile **13a–c**. Diese Reaktion kann in Lösungsmitteln oder durch trockenes Erhitzen durchgeführt werden. Die Aminogruppe ist acylierbar, aus **13b** wird mit Acetanhydrid das *N*-Acetylderivat **13d** erhalten.

Da die IR-Spektren von **12a, b** eine Aminogruppe anzeigen (**12a**: 3420 und 3310 cm⁻¹, **12b**: 3360, 3300, 3200 cm⁻¹), kann die Tricyanvinylierung der Aminogruppe als Primärschritt ausgeschlossen werden. NMR-Spektren können von **12a, b** nicht aufgenommen werden, da bereits bei etwas erhöhter Temperatur in den verwendeten Lösungsmitteln die Cycloisomerisierung einsetzt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich das Verhalten von TCÄ gegenüber bestimmten heterocyclischen Verbindungen wie Barbitursäure, 5-Pyrazolonen und 3-Aminopyrazolen durch einen Vergleich mit der bereits beschriebenen Umsetzung von TCÄ mit carbocyclischen 1,3-Diketonen bzw. Iminoketonen²⁾ erklären läßt. So wie Dimedon greift TCÄ auch Barbitursäure und 5-Pyrazolone an der CH-aciden Methylengruppe im Sinne einer Michael-Addition an. Auch 3-Aminopyrazole unterliegen nicht einer elektrophilen Substitution durch TCÄ, sondern reagieren in der Iminof orm ähnlich dem Dimedonimin, wiederum additiv. Unterschiedlich verläuft die weitere Stabilisierung der Addukte.



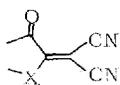
	R	R'
11a	C ₆ H ₅	H
b	C ₆ H ₅	CH ₃
c	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃



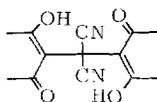
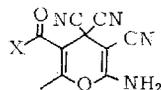
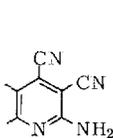
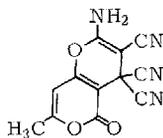
	R	R'
12a	C ₆ H ₅	H
b	C ₆ H ₅	CH ₃

	R	R'	R''
13a	C ₆ H ₅	H	H
b	C ₆ H ₅	CH ₃	H
c	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	H
d	C ₆ H ₅	CH ₃	COCH ₃

So ist es bisher nur in wenigen Fällen gelungen (Indandion³⁾, Oxindol⁴⁾ oder Thienopyrrolon⁸⁾), die Stufe der Dicyanomethylen-Verbindung **14** zu isolieren, wobei die angeführten Beispiele 5-gliedrige, methylenaktive Carbonylverbindungen darstellen. Die Strukturen **15**–**17** stellen die normalerweise zu erwartenden Endprodukte dar.

**14**

X = CO, S

**15****16**X = CH₂, O, NH**17****18**

Ob für die Bildung der disubstituierten Malodinitrile **15** die Dicyanomethylen-Verbindung die notwendige Vorstufe ist, kann noch nicht mit Sicherheit gesagt werden. Struktur **16** enthält noch das komplette TCA-Gerüst und ist bei Pyronen (X = O)

⁸⁾ J. W. van Dyke und H. R. Snyder, J. org. Chemistry **27**, 3888 (1962).

die bevorzugte Reaktionsform, wie auch die Umsetzung von TCÄ mit Triacetsäurelacton zu **18** zeigt. Schließlich ist Struktur **17** beim Einsatz von methylenaktiven Iminoverbindungen zu erwarten (Dimedonimin, 5-Pyrazolonimin **11a**). Zur Bildung von **16** und **17** ist eine zusätzliche Aktivierung der methylenaktiven durch eine benachbarte Carbonylfunktion wohl möglich, aber nicht notwendige Voraussetzung für den unkatalysierten Angriff von TCÄ.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt. Herrn Doz. Dr. H. Sterk sind wir für die Interpretation der NMR-Spektren verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte, mit einem Büchi-Apparat nach Dr. Tottoli bestimmt, sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 421-Spektralphotometer, die NMR-Spektren auf einem Varian A 60 A-Gerät aufgenommen (TMS innerer Standard).

7-Amino-2,4-dioxo-1,3,4,5-tetrahydro-2H-pyrano[2,3-d]pyrimidin-5,5,6-tricarbonitril (2a): 2.0 g (15 mmol) Barbitursäure werden mit 2.0 g (15 mmol) Tetracyanäthylen (TCÄ) in 80 ml Tetrahydrofuran 4 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird zur Trockne gebracht, der Rückstand in Äther aufgenommen und anschließend aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.4 g gelbe Plättchen, Zers. ab 200°. — IR (KBr): 3440–3000 NH₂, NH; 2205, 2196 CN; 1740 cm⁻¹ CONH.

C₁₀H₄N₆O₃ (256.1) Ber. C 46.88 H 1.57 N 32.81 Gef. C 46.59 H 1.61 N 32.62

7-Amino-1,3-dimethyl-2,4-dioxo-1,3,4,5-tetrahydro-2H-pyrano[2,3-d]pyrimidin-5,5,6-tricarbonitril (2b): 0.8 g (5 mmol) *N,N'*-Dimethylbarbitursäure und 1.3 g (10 mmol) TCÄ werden in 30 ml Äthanol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Der erhaltene Niederschlag wird aus Äthanol umkristallisiert, Ausb. 0.7 g; gelbe Balken, die sich oberhalb 220° zersetzen. — IR (KBr): 3340, 3240, 3200 NH₂, NH; 2200 CN; 1730, 1680 CO; 1650, 1630 cm⁻¹ C=C.

C₁₂H₈N₆O₃ (284.2) Ber. C 50.71 H 2.84 N 29.57 Gef. C 50.50 H 2.80 N 29.37

Bis(6-hydroxy-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-5-pyrimidinyl)malodinitril (3a): 2.0 g (15 mmol) Barbitursäure und 2.0 g (15 mmol) TCÄ werden in 100 ml Äthanol 4 h zum Sieden erhitzt. Das in Äthanol unlösliche Produkt wird abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.6 g (67%); farblose Balken, Zers.-P. ab 320°. — IR (KBr): 3380–3280 NH, OH; 2200 CN; 1760–1660 cm⁻¹ CONH.

C₁₁H₆N₆O₆ (318.1) Ber. C 41.52 H 1.90 N 26.42 Gef. C 41.35 H 1.96 N 26.36

Bis(6-hydroxy-1,3-dimethyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-5-pyrimidinyl)malodinitril (3b): 0.8 g (5 mmol) *N,N'*-Dimethylbarbitursäure und 1.3 g (10 mmol) TCÄ werden in 30 ml Benzol 1 h zum Sieden erhitzt. Ausb. 0.6 g farblose Stäbchen aus DMF/H₂O vom Schmp. 220°. — IR (KBr): 3500–3200 OH; 2195 CN; 1720, 1680 cm⁻¹ CO.

C₁₅H₁₄N₆O₆·H₂O (396.3) Ber. C 45.92 H 4.11 N 21.42 Gef. C 45.92 H 3.75 N 21.43

2-[(2,6-Dioxo-1,2,3,6-tetrahydro-4-pyrimidinyl)amino]äthylen-1,1,2-tricarbonitril (4) 1.3 g (10 mmol) 4-Aminouracil schlämmt man in 40 ml DMF auf und versetzt portionsweise mit 1.3 g (10 mmol) TCÄ, wobei eine tiefrote Lösung entsteht. Nach 2 h wird abgesaugt und aus DMF umkristallisiert. Ausb. 1.7 g (74%) farblose Sterne vom Schmp. über 350°. Eine stark verdünnte Lösung in DMF/H₂O zeigt intensive violette Fluoreszenz.

C₉H₄N₆O₂ (228.1) Ber. C 47.37 H 1.77 N 36.84 Gef. C 46.74 H 1.97 N 36.56

6-Amino-3-phenyl-1,4-dihydropyranol[2,3-*c*]pyrazol-4,4,5-tricarbonitril (**6a**): 0.8 g (5 mmol) 3-Phenyl-5-pyrazolon (**5a**) und 0.65 g (5 mmol) TCÄ werden in 40 ml Äthanol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird die dunkelrote Lösung i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand in Methanol aufgenommen und aus verd. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.2 g farblose Tafeln vom Schmp. 180° (Zers.). — IR (KBr): 3420–3200 NH₂, NH; 2200 CN; 1645 cm⁻¹ NH₂-Def.

C₁₅H₈N₆O (288.2) Ber. C 62.49 H 2.80 N 29.16 Gef. C 62.40 H 2.83 N 29.00

6-Amino-4,4,5-tricyan-1-phenyl-1,4-dihydropyranol[2,3-*c*]pyrazol-3-carbonsäure-äthylester (**6b**): Zu 0.7 g (3 mmol) 5-Oxo-1-phenyl-2-pyrazolin-3-carbonsäure-äthylester (**5b**) in 20 ml Äthanol fügt man unter Rühren 0.4 g (3 mmol) TCÄ. Aus der roten Lösung fallen bereits nach 5 min farblose Kristalle aus, die aus Toluol umkristallisiert werden. Ausb. 0.7 g (ca. 72%); farblose Spieße, Zers. ab 190°. — IR (KBr): 3400, 3300 NH₂; 2200 CN; 1710 cm⁻¹ CO-Ester.

C₁₈H₁₂N₆O (348.3) Ber. C 59.80 H 3.33 N 23.30 Gef. C 59.78 H 3.42 N 23.50

Bis(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-4-pyrazolyl)malodinitril (**10a**): Zu 1.7 g (10 mmol) 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon (**7a**) in 80 ml Äthanol werden bei Raumtemperatur 1.3 g (10 mmol) TCÄ gegeben. Nach 10 min können aus der violetten Mutterlauge 1 g farblose Prismen gewonnen werden. Aus Butanol oder CHCl₃ Schmp. 215° (Zers.).

C₂₃H₁₈N₆O₂ (410.2) Ber. C 67.30 H 4.42 N 20.48 Gef. C 67.44 H 4.51 N 20.37

Bis(3-methyl-5-oxo-1-*p*-tolyl-4,5-dihydro-4-pyrazolyl)malodinitril (**10b**): 0.7 g (4 mmol) 3-Methyl-1-*p*-tolyl-5-pyrazolon (**7b**) und 0.4 g (3 mmol) TCÄ rührt man 1 h bei 40° in 20 ml Äthanol. Der erhaltene Niederschlag wird aus Dioxan umkristallisiert. Ausb. 0.5 g (ca. 72%) farblose Plättchen vom Schmp. 225–230°. — IR (KBr): 3300, 3180 OH; 2195 CN; 1705, 1695 cm⁻¹ CO.

C₂₅H₂₂N₆O₂ (438.4) Ber. C 68.48 H 5.05 N 19.17 Gef. C 68.40 H 5.01 N 19.02

2-(5-Amino-1-phenyl-4-pyrazolyl)äthylen-1,1,2-tricarbonitril (**12a**): 0.8 g (5 mmol) 5-Amino-1-phenylpyrazol (**11a**) in 30 ml Äthanol versetzt man bei Raumtemp. mit 0.6 g (5 mmol) TCÄ. Nach 5 min wird der Niederschlag abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 0.8 g (ca. 62%). Orangerote Nadeln aus Chlorbenzol, die sich ab 180° in **13a** umwandeln. — IR (KBr): 3420, 3310 NH₂; 2200 CN; 1625 cm⁻¹ NH₂-Def.

C₁₄H₈N₆ (260.2) Ber. C 64.61 H 3.09 N 32.29 Gef. C 64.30 H 3.15 N 32.13

2-(5-Amino-3-methyl-1-phenyl-4-pyrazolyl)äthylen-1,1,2-tricarbonitril (**12b**): Zu einer Lösung von 1.7 g (10 mmol) 5-Imino-3-methyl-1-phenylpyrazol (**11b**) in 65 ml Äthanol werden 1.3 g (10 mmol) TCÄ gegeben. Es wird 10 min gerührt. Rote Nadeln aus Chlorbenzol, Ausb. 2.5 g (92%). — IR (KBr): 3360, 3300, 3200 cm⁻¹ NH₂; 2210 CN; 1640 cm⁻¹ NH₂-Def. — Ab 130° Umwandlung in **13b**.

C₁₅H₁₀N₆ (274.2) Ber. C 65.68 H 3.67 N 30.64 Gef. C 65.73 H 3.73 N 30.24

6-Amino-1-phenyl-1*H*-pyrazolo[3,4-*b*]pyridin-4,5-dicarbonitril (**13a**): Ansatz wie unter **12a** angegeben, jedoch in der Siedehitze. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches erscheinen gelbe Spieße. Ausb. 1.2 g (92%). Aus Äthanol Schmp. 243°.

C₁₄H₈N₆ (260.2) Ber. C 64.61 H 3.09 N 32.29 Gef. C 64.47 H 3.16 N 32.32

Dasselbe Produkt kann in ähnlicher Ausbeute auch durch einstündiges Erhitzen von **12a** über 40° in protischen Lösungsmitteln erhalten werden.

6-Amino-3-methyl-1-phenyl-1*H*-pyrazolo[3,4-*b*]pyridin-4,5-dicarbonitril (**13b**): Ansatz wie unter **12b** angegeben, jedoch bei Siedetemp. des Äthanol. Die rote Farbe der Lösung schlägt

in gelb um, und 2.5 g (92 %) **13b** können isoliert werden. Aus Chlorbenzol oder DMF gelbe Nadeln vom Schmp. 269° (unter Sublimation).

$C_{15}H_{10}N_6$ (274.2) Ber. C 65.68 H 3.67 N 30.64 Gef. C 65.30 H 3.67 N 30.52

13b wird auch in gleicher Ausbeute durch trockenes Erhitzen von **12b** auf 130° gewonnen.

6-Amino-1-isopropyl-3-methyl-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridin-4,5-dicarbonitril (13c): 0.6 g (5 mmol) 5-Imino-1-isopropyl-3-methyl-pyrazol (**11c**) werden in 20 ml Äthanol mit 0.5 g (4 mmol) TCÄ bis zum Sieden erhitzt und der Kristallisation überlassen. Ausb. 0.6 g (ca. 63%). Aus CCl_4 oder Toluol gelbe Platten vom Schmp. 178°.

$C_{12}H_{12}N_6$ (240.2) Ber. C 59.92 H 5.00 N 35.02 Gef. C 59.90 H 5.01 N 35.43

6-Acetamino-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridin-4,5-dicarbonitril (13d): 0.6 g **13b** werden unter Zusatz von 1.0 g Natriumacetat mit 10 ml Acetanhydrid 5 h zum Sieden erhitzt. Die beim Abkühlen erhaltenen Kristalle (0.5 g) werden aus Äthanol umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 285°.

$C_{17}H_{12}N_6O$ (316.3) Ber. C 64.55 H 3.82 N 26.57 Gef. C 64.42 H 3.99 N 26.33

2-Amino-7-methyl-5-oxo-4H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-3,4,4-tricarbonitril (18): 1.9 g (14 mmol) TCÄ in 50 ml Äthanol versetzt man bei Raumtemp. unter Rühren mit 1.3 g (10 mmol) Triacetsäurelacton. Nach 2 h wird abgesaugt und der Niederschlag (1.2 g) aus DMF/ H_2O umkristallisiert. Zers. ab 220°. — IR (KBr): 3380–3080 NH_2 ; 2200 CN; 1730, 1720 cm^{-1} CO-Lacton.

$C_{12}H_6N_4O_3$ (254.1) Ber. C 56.69 H 2.38 N 22.04 Gef. C 56.62 H 2.42 N 22.09

[385/72]