

## Di- und Tetracyanpyrazine

Hans W. Rothkopf, Dieter Wöhrle\*, Reinhardt Müller und Gerhard Koßmehl

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,  
D-1000 Berlin 33, Thielallee 63–67

Eingegangen am 19. August 1974

Diaminomaleonitril (**2**) wird mit Di- bzw. Tetraketonen und Ketoaldehyden **1** zu Di- bzw. Tetracyanpyrazinen **3** umgesetzt. Anstelle einiger Dicarbonylverbindungen werden auch  $\alpha$ -(Hydroxyimino)ketone **4** verwendet. Durch Reaktion von Diiminosuccinonitril (**6**) mit Di- bzw. Tetraaminen **5** werden Di- bzw. Tetracyanpyrazine **8** erhalten. Die Umsetzung einiger Dicyanpyrazine mit Ammoniak führt zu Aminoimino-5*H*-pyrrolo[3,4-*b*]pyrazinen **9**. Die IR- und Elektronenspektren werden diskutiert.

### Di- and Tetracyanopyrazines

Diaminomaleonitrile (**2**) is treated with di- and tetraketones and ketoaldehydes **1** to give di- and tetracyanopyrazines **3**. In some cases  $\alpha$ -(hydroxyimino)ketones are used instead of the diketones. The reaction of diiminosuccinonitrile (**6**) with di- and tetraamines **5** leads to di- and tetracyanopyrazines **8**. Some dicyanopyrazines are converted with ammonia into aminoimino-5*H*-pyrrolo[3,4-*b*]pyrazines **9**. The i. r. and electronic spectra are discussed.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Phthalocyanine und Hemiporphyrine benötigen wir Di- und Tetranitrile aromatischer und heteroaromatischer Systeme<sup>1–5</sup>). In dieser Arbeit soll daher zunächst über einige Reaktionen des Diaminomaleonitrils und des Diiminosuccinonitrils berichtet werden, die zu Di- und Tetranitrilen des Pyrazinsystems führen\*).

### 1. Reaktionen des Diaminomaleonitrils (**2**) mit Diketonen, Tetraketonen und Ketoaldehyden

Die Reaktion von 1,2-Diketonen (**1**) mit **2** führt in Analogie zur Bildung von Chinoxalinen aus 1,2-Diketonen und 1,2-Diaminobenzol zu in 5,6-Stellung substituierten oder anellierten 2,3-Dicyanpyrazinen (**3**). Beschrieben wurden die Reaktionen von Glyoxal, Biacetyl, Benzil und 9,10-Phenanthrenchinon zu den Verbindungen **3a, b, c, f**<sup>6–8</sup>). In dieser Arbeit wurden die teilweise unvollständigen Angaben zur Darstellung dieser Dinitrile zunächst ergänzt. Dann wurde **2** mit anderen Diketonen sowie mit Tetraketonen und Ketoaldehyden zu den Verbindungen **3d, e, g–m** umgesetzt.

\* Über diese Nitrile und daraus hergestellte makrocyclische Verbindungen wurde am 14. 4. 1972 auf der Chemedozententagung in Heidelberg vorgetragen.

1) G. Manecke und D. Wöhrle, Makromol. Chem. **102**, 1 (1967).

2) G. Manecke und D. Wöhrle, Makromol. Chem. **120**, 176 (1968).

3) G. Manecke und D. Wöhrle, Makromol. Chem. **120**, 192 (1968).

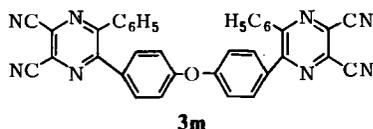
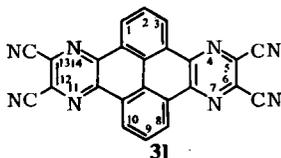
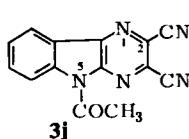
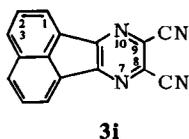
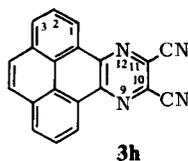
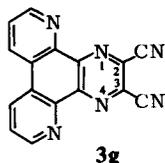
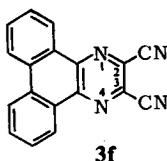
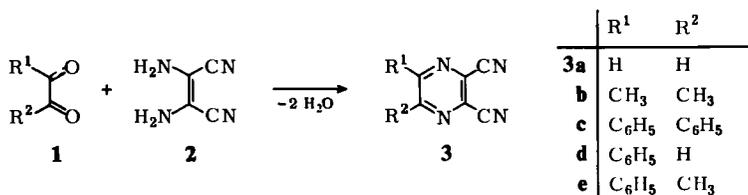
4) G. Meyer und D. Wöhrle, Makromol. Chem. **175/3**, 715 (1974).

5) G. Manecke, D. Wöhrle und G. Koßmehl, J. Polymer Sci. C **22**, 463 (1968).

6) E. Gryszkiewicz-Trochimowski, Roczn. Chem. **8**, 165 (1928) [C **1928/II**, 440].

7) L. E. Hinkel, G. O. Richards und O. Thomas, J. Chem. Soc. **1937**, 1432.

8) R. P. Linstead, E. G. Noble und J. M. Wright, J. Chem. Soc. **1937**, 911.



Die Kondensationsreaktionen laufen als Addition des Nucleophils **2** an die Carbonylgruppe mit anschließender Wasserabspaltung ab. Carbonyle mit höherer Lewis-Acidität an den C-Atomen der Carbonylgruppe lassen sich in Äthanol (z. B. Biacetyl) bzw. in Äthanol/Eisessig (z. B. Benzil) umsetzen. Weniger reaktive Ketone (z. B. Acenaphthenchinon) müssen in Eisessig umgesetzt werden. Weiterhin ist die Nucleophilie der Aminogruppen in **2** im Vergleich zum 1,2-Diaminobenzol herabgesetzt. So reagiert 1,8-Phenanthrolin-9,10-chinon in Äthanol nur mit 1,2-Diaminobenzol, nicht aber mit **2**. Dies läßt sich erst in einer säurekatalysierten Reaktion ermöglichen.

Mit Isatin reagiert **2** an der Carbonylgruppe in 3-Stellung<sup>9)</sup>. Wir verwendeten in dieser Arbeit *N*-Acetylisatin und erhielten durch Kondensation von **2** mit beiden Keto-gruppen die Verbindung **3j**. Demnach wird durch den -M-Effekt der Acetylgruppe die Reaktivität der Carbonylgruppe in 2-Stellung des Isatins für eine Reaktion mit **2** erhöht.

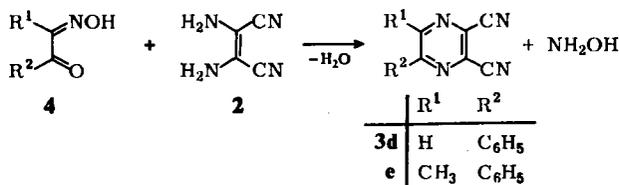
In Tab. 3 sind die Versuchsdaten der Umsetzung von **2** mit Di- bzw. Tetraketonen und Ketoaldehyden zusammengestellt.

<sup>9)</sup> H. Bredereck und G. Schmötzer, Liebigs Ann. Chem. **600**, 95 (1956).

<sup>10)</sup> R. W. Begland und D. R. Hartter, J. Org. Chem. **37**, 4136 (1972).

## 2. Reaktionen des Diaminomaleonitrils (2) mit $\alpha$ -(Hydroxyimino)ketonen

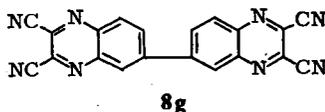
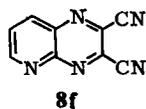
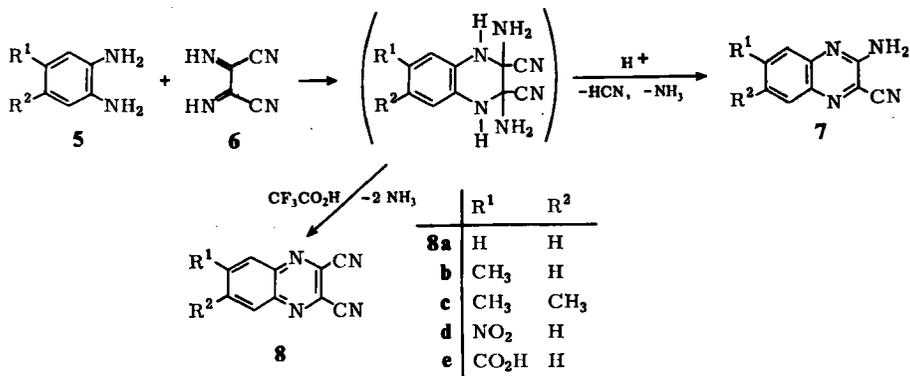
Von Interesse ist die Reaktion von **2** mit solchen Ketoaldehyden bzw. Diketonen, deren Carbonylgruppen teilweise geschützt sind. Damit könnten auch solche Verbindungen umgesetzt werden, die als freie Dicarbonylverbindungen instabil sind. Aus  $\omega$ -(Hydroxyimino)acetophenon (**4a**) und  $\alpha$ -(Hydroxyimino)propiophenon (**4b**) wurden mit **2** in Essigsäure die Verbindungen **3d** und **e** synthetisiert. Bei der Reaktion bilden sich in essigsaurer Lösung offenbar zunächst die Dicarbonylverbindungen, die dann mit **2** kondensieren.



## 3. Reaktionen des Diiminosuccinonitrils (6) mit aromatischen Di- und Tetraaminen

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Di- und Tetracyanpyrazinen besteht in der Umsetzung von aromatischen Aminen (**5**) mit Diiminosuccinonitril (**6**) in Trifluoressigsäure. Beschrieben wurde die Reaktion von 1,2-Diaminobenzol mit **6** zu 2,3-Dicyanchinoxalin (**8a**)<sup>10</sup>. Nach dieser Methode wurden die Nitrile **8b–g** von uns synthetisiert.

Die Reaktion läßt sich als nucleophile Addition der Diamine an **6** erklären, der in saurer Lösung die Abspaltung von Ammoniak bzw. auch Cyanwasserstoff folgt. In Tetrahydrofuran bei Anwesenheit von *p*-Toluolsulfonsäure sollten als Hauptprodukte die 2-Amino-3-cyanchinoxaline (**7**), in Trifluoressigsäure jedoch hauptsächlich die 2,3-Dicyanchinoxaline (**8**) entstehen<sup>10</sup>.



Wir konnten feststellen, daß bei der Reaktion in Trifluoressigsäure sich in den Rohprodukten der Di- und Tetranitrilverbindungen stets die entsprechenden Verbindungen **7** nachweisen ließen. Bei der Umsetzung von 2,3-Diaminopyridin mit **6** erhielten wir jedoch hauptsächlich 2-Amino-3-cyanpyrido[2,3-*b*]pyrazin und **8f** als Nebenprodukt (s. exp. Teil). Die Isolierung der übrigen Verbindungen **7** interessierte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter.

In Tab. 4 sind die Versuchsdaten der Umsetzung von aromatischen Di- und Tetraaminen mit **6** enthalten.

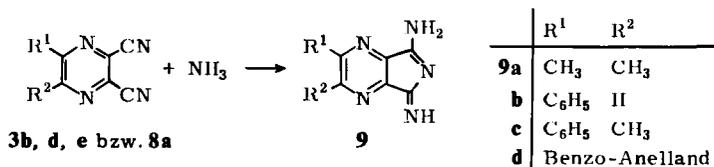
#### 4. IR- und Elektronenspektren der Verbindungen **3** und **8**

Der Verlauf der Kondensationsreaktionen läßt sich sehr gut IR-spektroskopisch verfolgen. In den IR-Spektren sind für die entstandenen Nitrile Absorptionen bei  $2250\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenz) und  $1620\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ -,  $\text{C}=\text{N}$ -Valenz) charakteristisch. Die typischen Banden für die eingesetzten Ausgangsverbindungen z. B. die  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen der Carbonylverbindungen bei  $1750\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  und die  $\text{N-H}$ -Valenzschwingungen der eingesetzten aromatischen Amine, von **2** und von **6** bei  $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  fehlen. In Tab. 1 sind die für die dargestellten Di- und Tetranitrile **3** und **8** charakteristischen Absorptionsbanden aufgeführt.

Aus den UV-Spektren geht hervor, daß das 2,3-Dicyanpyrazin (**3a**) im Vergleich zum unsubststituierten Pyrazin<sup>12)</sup> eine bathochrome Verschiebung sämtlicher Absorptionsmaxima zeigt (Tab. 2). Durch Substitution in 5,6-Stellung des 2,3-Dicyanpyrazins (**3b**, **c**, **m**) treten weitere bathochrome Verschiebungen und höhere Extinktionswerte auf. Die in 5,6-Stellung anellierte 2,3-Dicyanpyrazine (**8a**, **3f**, **g**, **h**, **i**, **l**) zeigen generell im Vergleich zum 2,3-Dicyanpyrazin (**3a**) eine starke langwellige Verschiebung der Absorptionsmaxima. Die Extinktionswerte für den  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang werden stark erhöht: **3a** 227 nm ( $\log \epsilon = 3.97$ ); **8a** 257 nm ( $\log \epsilon = 4.72$ ). Mit zunehmender Anellierung beobachtet man eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums: **8a** 355 nm; **3l** 437 nm. Bei den substituierten 2,3-Dicyanchinoxalinen (Verb. **8b**, **d**) treten im Vergleich zum 2,3-Dicyanchinoxalin (**8a**) wie erwartet bathochrome Verschiebungen der Absorptionsmaxima auf.

#### 5. Umsetzung einiger Dinitrile mit Ammoniak zu 7-Amino-5-imino-5*H*-pyrrolo[3,4-*b*]pyrazinen

Aus aromatischen 1,2-Dinitrilen lassen sich durch Umsetzung mit Ammoniak die 7-Amino-5-imino-5*H*-pyrrolo[3,4-*b*]pyrazine darstellen<sup>11)</sup>, die sich sehr gut als Ausgangsverbindungen zur Synthese von Phthalocyaninen bzw. Hemiporphyrzinen eignen<sup>11)</sup>. Daher wurden die Verbindungen **3b**, **d**, **e** und **8a** in Methanol mit Ammoniak in guter Ausbeute zu den entsprechenden Aminoimino-5*H*-pyrrolo[3,4-*b*]pyrazinen **9a**–**d** umgesetzt. Die übrigen Nitrile **3** reagieren nach dieser Methode nicht.



<sup>11)</sup> P. J. Brach, S. J. Grammatica, O. A. Ossana und L. Weinberger, J. Heterocycl. Chem. **1970**, 1403.

<sup>12)</sup> UV-Atlas of Organic Compounds, Butterworth, London 1965.

Tab. I. Charakteristische IR-Absorptionen der Verbindungen 3 und 8  
 im Bereich von 625–4000 cm<sup>-1</sup> (in KBr)

Verb.	Aryl-H	Alkyl-H	C≡N	C=N C=C	Aryl-H	Sonstige funktionelle Gruppen
3a	3080 w		2250 w	1630 w 1550 w 1525 w	880 s 870 w 700 w	
3b		3010 w	2250 m	1620 m 1560 m		
3c	3075 w		2250 w	1610 m 1590 m 1520 s	780 s 710 s	
3d	3060 w		2250 m	1620 m 1600 m 1550 m 1510 m	800 m 770 s 690 s	
3e	3080 w	2950 w	2260 m	1620 m 1605 m 1580 m 1525 s	800 s 785 s 765 s 700 s	
3f	3080 w 3020 w		2250 w	1610 s 1590 w 1520 s 1500 w	790 s 730 s 705 m	
3g	3080 w 3020 w		2250 m	1595 s 1560 m 1525 m 1480 m	810 s 780 m 700 s	
3h	3060 w 3015 w		2240 m	1625 s 1600 m 1510 m 1500 m	840 s 780 m 720 s	
3i	3080 w 3060 w		2250 m	1620 s 1555 m 1530 m 1490 m	840 s 790 s 705 m	
3j	3090 w	2920 w	2240 m	1610 s 1580 w 1560 w 1490 s	810 m 770 s 700 m	1715 s C=O
3k			2250 m	1580 s 1495 m		3540 s OH 3460 s } 3300 s } CONH 3050 s } 1710 s C=O
3l	3080 w		2250 w	1630 m 1580 w 1530 m 1500 s	840 s 740 m 700 s	
3m	3060 w		2240 w	1595 s 1500 s	840 m 820 m 770 m 710 m	1240 s } 1175 s } C—O—C
8a	3060 w		2250 m	1630 m 1610 m 1560 m 1485 s	820 m 770 s 705 m	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb.	Aryl-H	Alkyl-H	C≡N	C=N C=C	Aryl-H	Sonstige funktionelle Gruppen
<b>8b</b>	3030 w	2920 w	2240 m	1620 s 1550 m 1490 s	880 m 830 s 800 m 755 m 705 m	
<b>8c</b>	3060 w	2980 w 2960 w	2240 m	1615 m 1545 m 1510 m 1490 s	885 s 785 m 745 m	
<b>8d</b>	3095 w		2250 w	1620 m 1575 m 1475 m	860 s 820 s 750 s	1530 s NO <sub>2</sub> 1350 s NO <sub>2</sub>
<b>8e</b>	überdeckt		2250 m	1620 w 1560 w 1490 w	860 m 790 m 765 s	3050 s OH 1710 s C=O 1440 s OH
<b>8f</b>	3060 w		2250 w	1640 s 1605 m 1560 s 1475 m	830 m 800 s 760 w 745 w	
<b>8g</b>	3060 w		2250 m	1615 s 1560 m 1480 s	840 s 820 m 795 m	

Tab. 2. UV-Daten der Verbindungen 3 und 8

Verb.	λ(nm)	log ε	Verb.	λ(nm)	log ε
Pyrazin <sup>a)</sup>	193	3.78	<b>3i</b> <sup>c)</sup>	325	4.64
	262	3.78		364	3.96
	267	3.78		378	3.92
	301	2.88		<b>3l</b> <sup>c)</sup>	284
<b>3a</b> <sup>b)</sup>	227	3.97	354		4.26
	273	3.75	437	3.86	
	278	3.71	<b>3m</b> <sup>b)</sup>	239	4.50
310	2.81	275		4.31	
<b>3b</b> <sup>b)</sup>	244	4.00	<b>8a</b> <sup>b)</sup>	350	4.48
	281	3.81		257	4.72
<b>3c</b> <sup>b)</sup>	238	4.10	<b>8b</b> <sup>b)</sup>	338	3.69
	265	3.99		355	3.68
	330	4.09		262	4.76
<b>3f</b> <sup>c)</sup>	322	4.30	<b>8d</b> <sup>b)</sup>	345	3.74
	371	3.88		356	3.74
	288	3.87		263	4.41
<b>3g</b> <sup>c)</sup>	314	4.26	345	3.57	
	348	3.95	363	3.49	
<b>3h</b> <sup>c)</sup>	283	4.61			
	312	4.08			
	355	4.17			

- a) In Wasser.  
b) In Acetonitril.  
c) In DMF.

Die Verbindungen **9** weisen keinen Schmelzpunkt auf, sondern gehen unter Ammoniakabspaltung in die entsprechenden Phthalocyanine über. Die erfolgreiche Umsetzung der Dinitrile zu den Verbindungen **9** ist IR-spektroskopisch am Verschwinden der  $C \equiv N$ -Valenzschwingung bei  $2250\text{ cm}^{-1}$  und am Auftreten der  $N-H$ -Valenz- und Deformationsschwingungen bei  $3300-2900$  bzw.  $1650-1600\text{ cm}^{-1}$  zu sehen (s. exper. Teil).

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für finanzielle Unterstützung gedankt.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren (KBr-Preßlinge): Perkin-Elmer-Spektrometer 257; Elektronenspektren: Beckman DK 2; Mol.-Massen:  $CH_5$  der Firma MAT (Elektronenstoßionisation, Einlaß über direkt beheizte Schubstange). Die Schmelzpunkte (Büchi „Tottoli“) sind nicht korrigiert.

### Reaktionen des Diaminomaleonitrils (**2**) mit Diketonen, Tetraketonen und Ketoaldehyden (**1**) (Tab. 3)

#### Methode A (Reaktion in Äthanol)

2,3-Dicyan-5-phenylpyrazin (**3d**): 1.8 g (13 mmol) 1-Phenyl-1,2-äthandion und 1.45 g (13 mmol) **2** wurden 2 h in Äthanol auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Beim Abkühlen fielen schwarze Kristalle aus, die zum Umkristallisieren in Äthanol und wenig Wasser unter Zusatz von Aktivkohle gelöst wurden. Nach Filtration fielen farblose Nadeln aus, die i. Vak. über  $P_2O_5$  bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet wurden. Ausb. 1.93 g (72%).

Analog wurden dargestellt:

2,3-Dicyanpyrazin (**3a**)

2,3-Dicyan-5,6-dimethylpyrazin (**3b**)

2,3-Dicyan-5-methyl-6-phenylpyrazin (**3e**)

#### Methode B (Reaktion in Eisessig)

5,6,12,13-Tetracyanpyreno[4,5-b:9,10-b']dipyrazin (**3l**): 0.48 g (1.8 mmol) 4,5:9,10-Pyrendichinon und 0.51 g (4.7 mmol) **2** wurden in 60 ml Eisessig 7 h auf  $130^\circ\text{C}$  erhitzt. Beim Abkühlen fiel eine schwarze Verbindung aus, die aus Eisessig mit Aktivkohle umkristallisiert wurde. Die dunkelbraune Substanz wurde über KOH i. Vak. bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet. Ausb. 0.49 g (66%).

Analog wurden dargestellt:

2,3-Dicyan-5,6-dimethylpyrazin (**3b**)

2,3-Dicyan-5,6-diphenylpyrazin (**3c**)

2,3-Dicyandibenzo[*f,h*]chinoxalin (**3f**)

2,3-Dicyandipyrido[2,3-*f*:3',2'-*h*]chinoxalin (**3g**)

10,11-Dicyanphenanthro[4,5-*fg*]chinoxalin (**3h**)

8,9-Dicyanacenaphtho[1,2-*b*]pyrazin (**3i**)

5-Acetyl-2,3-dicyan-5H-pyrazino[2,3-*b*]indol (**3j**)

Bis[4-(5,6-dicyan-3-phenyl-2-pyrazinyl)phenyl]äther (**3m**)

Tab. 3. Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und analytische Daten zur Synthese der Verbindungen 3

Nr.	Eingesetzte Carbonyl- verbindung	Reaktionsbedingungen			Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summen- formel	Mol.- Masse	Analyse		
		Methode (s. exp. Teil)	Zeit (h)	Temp. (°C)					C	H	N
<b>3a</b>	Glyoxal	A, j)	0,5	80	64	132 a, h) 132 7)	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Ber. 130,0280 Gef. 130,0208	55,38 55,22	1,54 1,31	43,08 42,89
<b>b</b>	Biacetyl	A/D/B	0,5/0,5/0,5	80/80/80	55/85/83	166 a, h) 171 7) 166 8)	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	Ber. 158,0592 Gef. 158,0621	60,75 60,43	3,82 3,90	35,42 35,45
<b>c</b>	Benzil	B/C/E	2/2/1	130/80/80	80/77/71	247 b, h) 246 7) 245 8)	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	Ber. 282,0904 Gef. 282,0890	76,58 76,27	3,57 3,50	19,85 19,61
<b>d</b>	1-Phenyl-1,2-äthan- dion	A	2	80	72	166 a, h) 167 13)	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	Ber. 206,0592 Gef. 206,0598	69,90 69,53	2,93 3,02	27,17 26,84
<b>e</b>	1-Phenyl-1,2-propan- dion	A/E	4/2	80/80	71/65	129 a, h) 133 13)	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub>	Ber. 220,0748 Gef. 220,0749	70,89 70,44	3,66 3,56	25,45 25,38
<b>f</b>	9,10-Phenanthren- chinon	B/D	2/2	130/80	75/40	322 e, i) 320 8)	C <sub>18</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub>	Ber. 280,0748 Gef. 280,0712	77,13 77,43	2,88 2,50	19,99 20,31
<b>g</b>	1,8-Phenanthrolin- 9,10-chinon	B	2	130	70	> 330 d, i)	C <sub>16</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub>	Ber. 282,0654 Gef. 282,0643	68,08 67,92	2,14 2,41	29,77 29,15
<b>h</b>	4,5-Pyrenchinon	B/C	2/0,5	130/80	70/41	> 330 d, i)	C <sub>20</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub>	Ber. 304,0748 Gef. 304,0690	78,94 79,05	2,65 2,49	18,41 18,69
<b>i</b>	1,2-Acenaphthen- chinon	B	2	130	57	> 330 e, i)	C <sub>16</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	Ber. 254,0592 Gef. 254,0579	75,59 75,65	2,04 2,03	22,38 22,56
<b>j</b>	N-Acetylisatin	B	4	130	62	232 (Zers.) e)	C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O	Ber. 261,0650 Gef. 261,0623	64,37 64,01	2,07 2,41	26,81 26,31
<b>k</b>	Alloxan	s. exp. Teil 2		110	40	s. exp. Teil f)	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Ber. 214,0240 Gef. 214,0224	44,87 44,28	0,94 1,10	39,24 38,98
<b>l</b>	4,5,9,10-Pyrendi- chinon	B	7	130	66	> 330 d, i)	C <sub>24</sub> H <sub>6</sub> N <sub>8</sub>	Ber. 406,0716 Gef. 406,0718	70,94 71,39	1,49 1,50	27,57 27,02
<b>m</b>	4,4'-Oxydibenzil	B	5	130	65	204 e, i)	C <sub>36</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O	Ber. 578,1674 Gef. 578,1654	74,73 74,35	3,14 3,34	19,37 19,02

a) Farblose Nadeln. — b) Farblose Plättchen. — c) Gelbe Nadeln. — d) Braune Verbindung. — e) Gelbe Verbindung. — f) Farblose Verbindung. — g) Rote Verbindung. — h) Aus wädr. Äthanol. — i) Aus Eisessig. — j) Unter Zusatz von wenig Oxalsäure.

13) F. D. Popp, J. Heterocycl. Chem. **11**, 1 (1974).

Tab. 4. Ausbeuten und analytische Daten zur Synthese der Verbindungen 8

Verb.	Eingesetzte Aminokomponente	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel	Mol.-Masse	Analyse C H N
<b>8a</b>	1,2-Diaminobenzol	41	219 <sup>c,f</sup> 218–220 <sup>10</sup> )	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	Ber. 180.0436 Gef. 180.0431	66.67 2.22 31.11 66.54 2.32 30.89
<b>b</b>	1,2-Diamino-4-methylbenzol	54	166 <sup>a,e</sup> )	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	Ber. 194.0592 Gef. 194.0531	68.04 3.11 28.85 67.97 3.12 29.03
<b>c</b>	1,2-Diamino-4,5-dimethylbenzol	58	204 <sup>a,e</sup> )	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub>	Ber. 208.0748 Gef. 208.0766	69.22 3.87 26.91 69.04 3.87 26.32
<b>d</b>	1,2-Diamino-4-nitrobenzol	58	188 <sup>a,e</sup> )	C <sub>10</sub> H <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	Ber. 225.0287 Gef. 225.0287	53.34 1.34 31.10 53.19 1.34 31.31
<b>e</b>	3,4-Diaminobenzoessäure	65	220 <sup>a,e</sup> )	C <sub>11</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Ber. 224.0334 Gef. 224.0539	58.94 1.80 24.99 58.43 1.82 24.54
<b>f</b>	2,3-Diaminopyridin	21	212 <sup>d,f</sup> )	C <sub>9</sub> H <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	Ber. 181.0389 Gef. 181.0356	59.67 1.67 38.66 59.31 1.82 38.43
<b>g</b>	3,3'-Diaminobenzidin	48	204 <sup>d,g</sup> )	C <sub>20</sub> H <sub>6</sub> N <sub>8</sub>	Ber. 358.0716 Gef. 358.0676	67.04 1.69 31.27 66.69 1.91 31.55

a) Farblose Nadeln. — b) Gelbe Nadeln. — c) Farblose Verbindung. — d) Gelbe Verbindung. — e) Aus wäbr. Äthanol. — f) Aus Benzol. — g) Aus Essigsäure.

*Methode C (Äthanol|Eisessig)*

10,11-Dicyanphenanthro[4,5-fgh]chinoxalin (**3h**): Zu 0.19 g (0.82 mmol) 4,5-Pyrenchinon, 0.089 g (0.82 mmol) **2** und 5 ml Eisessig wurden bei 80°C 150 ml Äthanol gegeben. Dann wurde 0.5 h auf 80°C erwärmt. Die ausfallende dunkelbraune Substanz wurde aus Eisessig umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.10 g (41%).

Analog wurde dargestellt:

2,3-Dicyan-5,6-diphenylpyrazin (**3c**)

*Methode D (Reaktion in Äthanol|Eisessig|Wasser)*

2,3-Dicyandibenzo[f,h]chinoxalin (**3f**): 0.15 g (0.72 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon und 0.08 g (0.74 mmol) **2** wurden mit 20 ml Äthanol und 2 ml 20proz. Essigsäure versetzt und 2 h auf 80°C erwärmt. Das ausgefallene **3f** wurde aus Eisessig mit Aktivkohle umkristallisiert und i. Vak. über KOH getrocknet. Ausb. 0.08 g (40%).

Analog wurde dargestellt:

2,3-Dicyan-5,6-dimethylpyrazin (**3b**)

*Methode E (Reaktion in Äthanol, Chlorwasserstoffsäure, Natriumacetat)*

2,3-Dicyan-5-methyl-6-phenylpyrazin (**3e**): 0.28 g (2.4 mmol) 1-Phenyl-1,2-propandion, 0.26 g (2.4 mmol) **2**, 0.3 ml konz. Salzsäure und 0.25 g Natriumacetat wurden vermischt und soviel Äthanol zugegeben, bis alles gelöst war. Dann wurde 2 h auf 80°C erhitzt und heiß filtriert. Das Filtrat wurde mit Aktivkohle aufgeköcht; aus der filtrierten Lösung fielen farblose Nadeln aus, die bei 80°C i. Vak. getrocknet wurden. Ausb. 0.34 g (65%).

Analog wurde dargestellt:

2,3-Dicyan-5,6-diphenylpyrazin (**3c**)

6,7-Dicyan-2,4-dihydroxypteridin (**3k**): 2.14 g (10 mmol) Alloxan (als Tetrahydrat) und 1.08 g (10 mmol) **2** wurden mit ca. 100 mg Borsäure in 30 ml Eisessig 2 h bei 110°C gerührt. Dann wurde heiß filtriert und das Filtrat i. Vak. bis zur Trockne eingedampft. Die gelbe Substanz wurde mit Äthanol aufgenommen, mit Aktivkohle aufgeköcht und filtriert. Das Filtrat wurde eingeeengt, die dabei ausfallende farblose Substanz abgesaugt, gründlich mit kaltem Wasser gewaschen und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i. Vak. bei 100°C getrocknet. Ausb. 0.85 g (40%). **3k** färbt sich bei 230°C grün, ohne zu schmelzen.

**Reaktion von Diaminomaleonitril (2) mit  $\alpha$ -(Hydroxyimino)ketonen (4)**

2,3-Dicyan-5-phenylpyrazin (**3d**): 0.75 g (5 mmol)  $\omega$ -(Hydroxyimino)acetophenon (**4a**) wurden in 30 ml Eisessig/Wasser (1:1) gelöst und 0.54 g (5 mmol) **2** zugegeben. Nach 2stdg. Erhitzen auf 80°C wurde bis zur Trockne eingeeengt und mehrmals durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Hierbei konnte das schwer lösliche **3d** in farblosen Nadeln erhalten werden, die über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 80°C i. Vak. getrocknet wurden. Ausb. 0.15 g (15%). Das nicht umgesetzte **4a** konnte beim Umkristallisieren zurückgewonnen werden.

2,3-Dicyan-5-methyl-6-phenylpyrazin (**3e**): Die Darstellung von **3e** aus 0.82 g (5 mmol)  $\alpha$ -(Hydroxyimino)propiofenon (**4b**) mit 0.54 g (5 mmol) **2** erfolgte analog zur Synthese von **3d**. Es resultierten farblose Nadeln. Ausb. 0.12 g (11%).

Die näheren Angaben für die aus den  $\alpha$ -(Hydroxyimino)ketonen gewonnenen Dinitrile **3d** und **e** sind identisch mit den in Tab. 3 enthaltenen Angaben der aus den entsprechenden Dicarbonylverbindungen gewonnenen Nitrile.

**Reaktion des Diiminosuccinonitrils (6) mit aromatischen Di- bzw. Tetraaminen (5) (Tab. 4)**

**2,3-Dicyan-6-nitrochinoxalin (8d):** Ein Gemisch von 0.67 g (6.3 mmol) **6** und 0.96 g (6.3 mmol) 1,2-Diamino-4-nitrobenzol wurde unter Stickstoff langsam unter Rühren in 30 ml Trifluoressigsäure eingetragen. Die Reaktionstemp. wurde durch gelegentliches Kühlen auf 5–10°C gehalten. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde i. Vak. bis zur Trockne eingedampft. Der erhaltene gelbe Rückstand wurde aus Äthanol und wenig Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Gelbe Nadeln. Ausb. 0.82 g (58%).

Analog wurden dargestellt:

**2,3-Dicyanchinoxalin (8a)**

**2,3-Dicyan-6-methylchinoxalin (8b)**

**2,3-Dicyan-6,7-dimethylchinoxalin (8c)**

**2,3-Dicyan-6-chinoxalincarbonsäure (8e)**

**2,2',3,3'-Tetracyan-6,6'-bichinoxalin (8g)**

**2,3-Dicyanpyrido[2,3-b]pyrazin (8f) und 2-Amino-3-cyanpyrido[2,3-b]pyrazin:** Ein Gemisch von 0.68 g (6.4 mmol) **6** und 0.69 g (6.4 mmol) 2,3-Diaminopyridin wurde unter Stickstoff und Rühren in 20 ml Trifluoressigsäure gegeben. Durch gelegentliche Eiskühlung wurde eine Reaktionstemp. von 10°C eingehalten. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der gelbe Rückstand wurde mit Benzol aufgeköcht, wobei ein Teil in Lösung ging. Beim Abkühlen fiel aus dem Filtrat **8f** als gelbe Substanz aus. Ausb. 0.24 g (21%).

Der Rückstand ließ sich aus Äthanol und wenig Wasser umkristallisieren. Es resultierten gelbe Nadeln von 2-Amino-3-cyanpyrido[2,3-b]pyrazin. Auf eine Trennung der beiden möglichen Isomeren wurde verzichtet. Ausb. 0.47 g (43%), Schmp. 243°C (Zers.).

IR: 3420 s (NH); 3320 s (NH); 2250 m (C≡N); 1660 s (NH); 1620 s, 1570 s, 1550 s (C=C, C=N); 830 m, 800 m, 760 cm<sup>-1</sup> m (Aryl-H). — MS (70 eV): *m/e* = 171 (100%, M<sup>+</sup>), 143 (33%), 119 (25%), 92 (35%).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub> (171.2) Ber. C 56.14 H 2.94 N 40.92 Gef. C 55.90 H 2.91 N 40.15

**7-Amino-5-imino-2-phenyl-5H-pyrrolo[3,4-b]pyrazin (9b):** 0.59 g (2.3 mmol) **3d** und 0.2 g Natriummethylat wurden in absol. Methanol gelöst. Anschließend wurde bei Raumtemp. 1 h trockenes Ammoniak eingeleitet und danach unter weiterem Einleiten von Ammoniak 1.5 h zum Sieden erhitzt. Dabei wurde besonders auf ein konstantes Lösungsmittelvolumen geachtet. Während des Siedens fiel eine farblose Substanz aus, die heiß abfiltriert, gründlich mit Wasser und Aceton gewaschen und anschließend i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet wurde. Ausb. 0.42 g (66%). **9b** spaltet unter Grünfärbung bei 225°C Ammoniak ab.

IR: 3250 s (NH); 1670 s (NH); 1620 s, 1550 s, 1510 w (C=C, C=N); 780 m, 740 cm<sup>-1</sup> m (Aryl-H). — MS (70 eV): *m/e* = 223 (100%, M<sup>+</sup>), 206 (42%), 180 (31%), 153 (25%), 128 (15%), 103 (23%).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub> (223.2) Ber. C 64.57 H 4.06 N 31.37 Gef. C 64.36 H 3.95 N 30.92

Die Darstellung von **9a**, **c** und **d** erfolgte analog.

**7-Amino-5-imino-2,3-dimethyl-5H-pyrrolo[3,4-b]pyrazin (9a):** Aus **3b** resultiert eine hellgrüne Verbindung. Ausb. 69%. Schmp. >320°C.

IR: 3250 s (NH); 1630 m (NH); 1610 m, 1540 cm<sup>-1</sup> s (C=C, C=N).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub> (175.2) Ber. C 54.85 H 5.18 N 39.97 Gef. C 55.17 H 5.29 N 39.21

*7-Amino-5-imino-3-methyl-2-phenyl-5H-pyrrolo[3,4-b]pyrazin (9c)*: Aus **3e** resultiert eine hellgrüne Substanz. Ausb. 68%. **9c** spaltet ab 235°C Ammoniak ab.

IR: 3260 s (NH); 1670 s (NH); 1620 s, 1600 m, 1545 s (C=C, C=N); 770 m, 735 m, 705 cm<sup>-1</sup> s (Aryl-H). — MS (70 eV): *m/e* = 237 (100%, M<sup>+</sup>), 220 (23%), 210 (12%), 194 (16%), 168 (13%), 103 (18%).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub> (237.3) Ber. C 65.81 H 4.67 N 29.52 Gef. C 65.41 H 4.58 N 28.87

*1-Amino-3-imino-3H-pyrrolo[3,4-b]chinoxalin (9d)*: Aus **8a** entsteht eine farblose Verbindung. Ausb. 75%. Schmp. > 320°C.

IR: 3250 s (NH); 1640 m (NH); 1595 m, 1540 s, 1500 s (C=C, C=N); 770 s, 745 m, 730 cm<sup>-1</sup> m (Aryl-H). — MS (70 eV): *m/e* = 197 (100%, M<sup>+</sup>), 180 (35%), 155 (52%), 128 (32%), 103 (29%), 102 (19%).

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub> (197.2) Ber. C 60.91 H 3.58 N 35.51 Gef. C 60.48 H 3.49 N 35.10

[332/74]