

Vergleichende Reaktivitätsuntersuchungen am neuen Codimeren aus Malonitril und Cyanessigester an Carbonylverbindungen**

Synthesen mit Nitrilen, 51. Mitt.

Hans Junek*, Burkhard Thierriechter und Peter Wibmer

Institut für Organische Chemie, Abteilung für Organische Chemie I,
Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 29. August 1978. Angenommen 15. September 1978)

Synthesis With Nitriles, LI.: Reactivity of the New Codimer From Malononitrile and Cyanoacetate With Carbonyl Compounds — Scope and Limitations

The reactivity of 3-amino-2,4-dicyano-methyl-(**1d**) and -ethyl-crotonate (**1e**), resp., a new type of codimer from malononitrile and cyanoacetate, was investigated. Condensation reactions with aromatic aldehydes (**2a—g**), with heterocyclic aldehydes (**2j—l**), nitrosobenzenes (**3a—c**) and *o*-hydroxybenz- and -naphthaldehydes (**4a—f**), resp., are described, the differences in reactivity, compared with dimer malononitrile and dimeric forms of cyanoacetate (**1a—c**) are negligible. Condensation compounds of **1a** with cycloalkanones (**5a—c**) are able to cyclise with sulfur to cycloalkanonothieno-pyridines (**6a—b**), while the cycloalkano-derivatives of **1d** gave no ring closure.

(Keywords: Carbonyl compounds; Condensation; Malononitrile-cyanoacetate codimer)

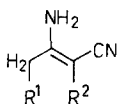
Den seit längerer Zeit bekannten dimeren Formen des Malonitrils **1a**, bzw. des Cyanessigsäuremethyl- und Cyanessigsäureethylesters **1b—c**, wurde von uns vor kurzem ein Codimeres aus Malonitril und Cyanessigester durch die Synthese des 3-Amino-2,4-dicyanocrotonsäuremethyl- bzw. -ethylesters (**1d—e**) gegenübergestellt¹. In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktivität der neuen Codimeren **1d—e** bei Kondensationsreaktionen mit diversen Carbonylverbindungen untersucht und mit derjenigen von **1a** bzw. **1b** und **1d** verglichen.

In den beschriebenen Reaktionen ist die Priorität der CH-Acidität

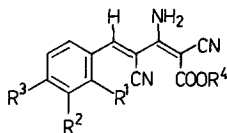
** Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky zum 60. Geburtstag in Erinnerung an gemeinsame Tätigkeiten auf dem Gebiet der Nitrilchemie gewidmet.

für die Umsetzungen ausschlaggebend, deshalb sollte in gewissem Maße der pK_s -Wert dafür einen Anhaltspunkt bieten. Die Bestimmungen wurden an **1a**, **b** und **d** UV-spektrometrisch (20 °C, 230–350 nm) mit Hilfe eines Borat/HCl-Puffers durchgeführt, wobei wegen der geringen Löslichkeit der Verbindungen ein *EtOH/H₂O*-Gemisch (1:1) verwendet wurde. Dabei ergeben sich folgende Werte: pK_s von **1a** 6,15; **1d** 8,22; **1b** 9,20.

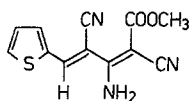
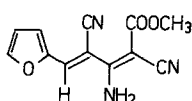
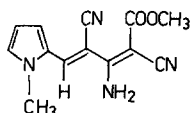
Sie steigen erwartungsgemäß vom „dimeren Malonitril“ **1a** über das Codimere **1d** zum „dimeren Cyanessigester“ **1b** an, erklärlich durch den starken Einfluß der α -ständigen Nitrilgruppe in **1a** und **1d**.



- 1a:** $R^1 = R^2 = \text{CN}$
- b:** $R^1 = R^2 = \text{COOCH}_3$
- c:** $R^1 = R^2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$
- d:** $R^1 = \text{CN}$, $R^2 = \text{COOCH}_3$
- e:** $R^1 = \text{CN}$, $R^2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$



- 2a:** $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{CH}_3$
- b:** $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{C}_2\text{H}_5$
- c:** $R^1 = \text{NO}_2$, $R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{CH}_3$
- d:** $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Cl}$, $R^4 = \text{CH}_3$
- e:** $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $R^4 = \text{CH}_3$
- f:** $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{OCH}_3$, $R^4 = \text{CH}_3$
- g:** $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{OCH}_3$, $R^3 = \text{OH}$, $R^4 = \text{CH}_3$
- h:** $R^1 = \text{OCH}_3$, $R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{CH}_3$
- i:** $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{NO}_2$, $R^4 = \text{C}_2\text{H}_5$

**2j****2k****2l**

Die Umsetzung mit Aldehyden erfolgt am besten durch azeotrope Entwässerung nach *Cope*. Dabei wird aus Benzaldehyd und **1d** 2-Amino-1,3-dicyano-4-phenyl-1,3-butadien-1-carbonsäuremethylester (**2a**), aus Benzaldehyd und **1e** 2-Amino-1,3-dicyano-4-phenyl-1,3-butadien-1-

carbonsäureethylester (**2b**), aus 2-Nitrobenzaldehyd und **1d** 2-Amino-1,3-dicyano-4-(2-nitrophenyl)-1,3-butadien-carbonsäuremethylester (**2c**), aus 4-Chlorbenzaldehyd und **1d** 2-Amino-1,3-dicyano-4-(4-chlorphenyl)-1,3-butadien-1-carbonsäuremethylester (**2d**), aus 4-Dimethylaminobenzaldehyd und **1d** 2-Amino-1,3-dicyano-4-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-1,3-butadien-1-carbonsäuremethylester (**2e**), aus 4-Methoxybenzaldehyd und **1d** 2-Amino-1,3-dicyano-4-(4-methoxyphenyl)-1,3-butadien-1-carbonsäuremethylester (**2f**), aus 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd und **1d** 2-Amino-1,3-dicyano-4-(4-

Tabelle 1. Daten der Kondensationsprodukte **2a**—**l**

Nr.	Schmp., °C	Ausb., % d. Th.	λ_{\max} (EtOH)	Summenformel*
2a	132	73	435 nm	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₂ (253,2)
2b	130	73	292 nm	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₂ (267,3)
2c	182	55	365 nm	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O ₄ (298,3)
2d	174—179	73	293 nm	C ₁₄ H ₁₀ N ₃ O ₃ Cl (287,7)
2e	176—178	71	422 nm	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₂ (296,3)
2f	175	69	344 nm	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₃ (283,3)
2g	193—194	73	368 nm	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₄ (299,3)
2h	152	80	344 nm	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₃ (283,3)
2i	152—154	67	270 nm	C ₁₅ H ₁₂ N ₄ O ₄ (312,3)
2j	170—173	50	342 nm	C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₂ S (259,3)
2k	140—142	54	332 nm	C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₃ (243,2)
2l	193	95	390 nm	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₂ (255,3)

* Durch Elementaranalyse [C, H, N,; zusätzlich Cl (**2d**) und S (**2j**)] gesichert.

hydroxy-3-methoxy-phenyl)-1,3-butadien-1-carbonsäuremethylester (**2g**), aus 2-Methoxybenzaldehyd und **1d** 2-Amino-1,3-dicyano-4-(2-methoxyphenyl)-1,3-butadien-1-carbonsäuremethylester (**2h**) und aus 4-Nitrobenzaldehyd und **1e** 2-Amino-1,3-dicyano-4-(4-nitrophenyl)-1,3-butadien-1-carbonsäureethylester (**2i**) erhalten.

In gleicher Weise gelangt man mit **1d** und Thiophen-2-aldehyd bzw. Furan-2-aldehyd oder *N*-Methyl-pyrrol-2-aldehyd zu den 2-Amino-1,3-dicyano-4-thiophenyl-(**2j**), 2-Amino-1,3-dicyano-4-furanyl-(**2k**) bzw. 2-Amino-1,3-dicyano-4-*N*-methylpyrrolyl-1,3-butadien-1-carbonsäuremethylestern (**2l**).

Daten der Verbindungen **2a**—**l** sind in Tab. 1 enthalten.

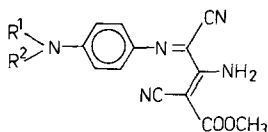
Nach *Anderson* und *Bell*² ergeben die Umsetzungen von Malonitril bzw. Cyanessigester mit Nitrosobenzolen stark gefärbte Kon-

Tabelle 2. Daten der Verbindungen **3a–c**

Nr.	Schmp., °C	Ausb., % d. Th.	$\lambda_{\max, nm}$ (EtOH)	Summenformel*
3a	173	39	500	C ₁₄ H ₁₃ N ₅ O ₂ (283,3)
3b	223–225	41	510	C ₁₅ H ₁₅ N ₅ O ₂ (297,3)
3c	136	36	495	C ₁₇ H ₁₉ N ₅ O ₂ (325,4)

* Durch Elementaranalyse (C, H, N) gesichert.

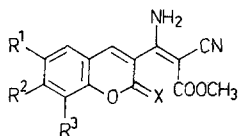
densationsprodukte. Nach einem Patent³ werden in analoger Weise aus **1a** und Nitrosobenzolen rote bis grüne Farbstoffe erhalten, die zur Textilfärbung geeignet sind. Auch **1d** verhält sich so und mit 4-*N*-Methylnitrosoanilin wird 2-Amino-1,3-dicyano-3-(4-*N*-methylaminophenyl)-imino-2-propen-1-carbonsäuremethylester (**3a**), mit 4-*N*-Dimethylnitrosoanilin 3-Amino-1,3-dicyano-3-(4-*N*-



3a: $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{CH}_3$

b: $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$

c: $R^1 = R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$

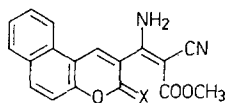


4a: $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$, $X = \text{NH}$

b: $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$, $X = \text{O}$

c: $R^1 = R^3 = \text{H}$, $R^2 = \text{OH}$, $X = \text{NH}$

d: $R^1 = R^3 = \text{Cl}$, $R^2 = \text{H}$, $X = \text{NH}$



4e: $X = \text{NH}$

f: $X = \text{O}$

dimethylaminophenyl)-imino-2-propen-1-carbonsäuremethylester (**3b**) und mit 4-*N*-Diethylnitrosoanilin 2-Amino-1,3-dicyano-3-(4-*N*-diethylaminophenyl)-imino-2-propen-1-carbonsäuremethylester (**3c**) erhalten (siehe Tab. 2).

Wie bereits kurz berichtet¹, ist Salizylaldehyd imstande, mit **1d** die Kondensation und den Ringschluß zu einem 3-substituierten Cumarin-

imin **4a** zu geben, welches zum β -Amino- α -cyano-(1,2-dihydro-2-oxo-1-benzopyran-3-yl)-propensäuremethylester (**4b**) hydrolysiert werden kann. Da **4b** mit dem aus Salizylaldehyd und **1b** gewonnenen Cumarinderivat⁴ identisch ist, ist damit auch ein Strukturbeweis für **1d** gegeben.

Auch 2,4-Dihydroxysalizylaldehyd bzw. 3,5-Dichlorsalizylaldehyd sind so umgesetzt und die β -Amino- α -cyano-(1,2-dihydro-7-hydroxy-2-imino-1-benzopyran-3-yl)- (**4c**) und β -Amino- α -cyano-(6,8-dichloro-1,2-

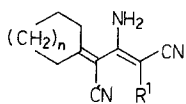
Tabelle 3. Daten der Verbindungen **4c**—**e**

Nr.	Schmp., °C	Ausb., % d. Th.	Umkrist. aus	$\lambda_{\max, \text{nm}}$ (<i>MeOH</i>)	Summenformel*
4c	300	37	<i>EtOH</i>	482	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ (287,3)
4d	242	67	<i>DMF/H}_2\text{O}</i>	—	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_2$ (338,6)
4e	169	67	Chlorbenzol	362	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ (319,3)

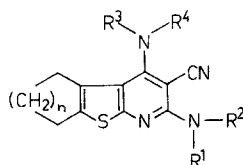
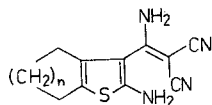
* Durch Elementaranalyse [C, H, N, zusätzlich Cl (**4d**)] gesichert.

dihydro-2-imino-1-benzopyran-3-yl)-propensäuremethylester (**4d**) erhalten worden.

Ausgehend vom 2-Hydroxynaphtaldehyd und **1d** gelangt man schließlich zum β -Amino- α -cyano-(1,2-dihydro-2-imino-1-naphthopyran-3-yl)-propensäuremethylester (**4e**).



- 5a**: $R^1 = \text{CN}$, $n = 1$
b: $R^1 = \text{CN}$, $n = 2$
c: $R^1 = \text{CN}$, $n = 3$
d: $R^1 = \text{COOCH}_3$, $n = 1$
e: $R^1 = \text{COOCH}_3$, $n = 2$



A

- 6a**: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$, $n = 1$
b: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$, $n = 2$
c: $R^1-R^2 = R^3-R^4 = \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $n = 2$
d: $R^1-R^2 = R^3-R^4 = \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$, $n = 2$
e: $R^1 = R^2 = \text{COCH}_3$, $R^3 = R^4 = \text{H}$, $n = 2$
f: $R^1 = R^2 = \text{COC}_6\text{H}_5$, $R^3 = R^4 = \text{H}$, $n = 2$

Die saure Hydrolyse der Iminogruppe in **4e** zum Cumarinderivat **4f** gelingt nur unvollständig. So kann **4f** im Massenspektrum des Hydrolyseproduktes ($m/e = 319$ für das Imin **4e** und 320 für das Cumarin **4f**) und im Dünnschichtchromatogramm nachgewiesen werden, wie ein Vergleichspräparat von **4f**, erhalten aus 2-Hydroxynaphthaldehyd und **1b**⁵, zeigt.

Reaktionen dimerer Formen von Malonitril bzw. Cyanessigestern (**1a—e**) mit Cycloalkanonen sind bisher nicht beschrieben, wengleich auch *Weir* und *Hyne*⁶ bzw. *ApSimon*, *Hooper* und *Laishes*⁷ bei der Reaktion von Malonitril mit diversen Cycloalkanonen intermediäre Dimerisierungen beobachtet haben. Mit Cyclopentanon, -hexanon bzw. -heptanon und **1a** werden die Cycloalkylidencyanoanpropene **5a—c**, mit dem Codimeren **1d** die analogen Kondensationsprodukte **5d—e** erhalten. Da nach *Gewald*⁸ Ketone und CH-acide Nitrile mit elementarem Schwefel im Sinne einer *Asinger*-Reaktion⁹ zu Aminothiophenen reagieren, war es naheliegend, dieselbe Umsetzung auch mit Cycloalkanonen, **1a** und Schwefel durchzuführen¹⁰. Eine solche Dreikomponentenreaktion findet jedoch nicht statt. **1a** reagiert in Gegenwart von Diethylamin als Hilfsbase mit Schwefel sofort zu dem bereits von *Gewald*¹¹ beschriebenen 2,4-Diaminothiophen-3,5-dicarbonsäuredinitril.

Geht man jedoch von **5a** bzw. **5b** aus, wird elementarer Schwefel sehr leicht eingebaut und eine intermediär anzunehmende Cyclisierung zu einem Cycloalkylidenaminothiophen **A** bietet dann die Möglichkeit zu einem weiteren Ringschluß, so daß das Cyclopentathienopyridinderivat **6a** bzw. das Tetrahydrobenzothienopyridin **6b** als Endprodukt dieser Reaktionsfolge aufscheinen. Solche sekundären Cyclisierungen zwischen Aminogruppe und Nitrilfunktion sind bereits mehrfach beobachtet worden. Eine analoge Reaktion von **5d—e** mit Schwefel ist nicht gelungen.

Da **A** ($n=2$) als Additionsprodukt von Malonitril an 2-Amino-3-cyano-4,5,6,7-tetrahydro-benzo(b)thiophen⁸ aufgefaßt werden kann, wurde versucht, diese Reaktion in Gegenwart von Natriumethylat durchzuführen. Eine Umsetzung in dieser Richtung konnte jedoch nicht erzielt werden.

5a—b sind, ihrer Struktur entsprechend, erwartungsgemäß sehr hochschmelzende und stabile Verbindungen, die gegenüber Laugen oder Mineralsäuren äußerst beständig sind. Eine Diazotierung der Aminogruppe ist nicht gelungen. Mit aromatischen Aldehyden entstehen die Bisazomethine **6c—d** erst nach 70stündigem Erhitzen in Eisessig mit geringen Ausbeuten. Eine Acetylierung bzw. Benzoylierung zu **6e—f** ist möglich, den spektralen Daten nach wird hierbei eine Aminogruppe zweifach acyliert, wobei eine Entscheidung zwischen dem Angriff der Acylreste an der Aminogruppe in Stellung 2 bzw. 4 des Pyridinringes nicht getroffen werden konnte.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Reaktivitätsunterschiede zwischen „dimeren Malonitril“ **1a**, „dimeren Cyanessigestern“ **1b—c**, und den Codimeren **1d—e** bei nukleophilen Angriffen an Carbonylverbindungen kaum festzustellen sind. Eine Ausnahme stellen

die erwähnten Cumarinsynthesen dar, hier eignen sich am besten die „dimeren Cyanessigester“ **1b—c**. Folgeaktionen, wie Cyclisierungen mit Nitrilfunktionen der eingesetzten Oligomeren sind jedoch nur im Falle des Dimeren **1a** zielführend, da die darin enthaltene Dicyanmethylen­gruppe genügend Aktivität besitzt. Über Reaktionen von **1d—e** mit Diketonen wird in Kürze berichtet werden.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte, mit einem Büchi-Apparat nach Dr. *Tottoli* bestimmt, sind nicht korrigiert. Die Elektronenspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Hitachi 200 aufgenommen, für die ¹H-NMR-Spektren stand ein Varian-60 A Gerät zur Verfügung; IR-Spektren: Perkin-Elmer 421-Spekt­ralfotometer, Massenspektren: AEI-MS 20.

Allgemeine Darstellungsvorschrift der Verbindungen **2a—1**

10 mmol **1d** bzw. **1e** und 10 mmol des entsprechenden Aldehyds werden in 60 ml Benzol gelöst bzw. suspendiert. Dazu gibt man 1,0 ml Piperidin und 2,0 ml Eisessig und erhitzt 6 h am Wasserabscheider. Dabei kristallisieren die Kondensationsprodukte bereits aus bzw. werden durch Eindunsten erhalten. Umkristallisation aus Isopropanol; siehe Tab. 1.

IR- und ¹H-NMR-Daten von **2a**, **2b** und **2i**:

2a: IR (KBr) 3200 und 3380 (NH₂), 2200 (CN), 1690 (CO) cm⁻¹. ¹H-NMR (DMSO) 3,6 (s, CH₃), 7,4 und 7,7 (d, Aromat), 8,8 (NH₂) ppm.

2b: IR (KBr) 3200 und 3340 (NH₂), 2200 (CN), 1680 (CO) cm⁻¹. ¹H-NMR (DMSO) 1,2 (t, CH₃), 4,1 (q, CH₂), 7,5 (d, Aromat), 8,9 (NH₂) ppm.

2i: IR (KBr) 3200 und 3360 (NH₂), 2200 (CN), 1680 (CO) cm⁻¹. ¹H-NMR (DMSO) 1,2 (t, CH₃), 4,1 (q, CH₂), 7,8 (m, Aromat), 9,0 (NH₂) ppm.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **3a—c**

10 mmol **1d** und 10 mmol der entsprechenden Nitroverbindungen werden in 30 ml *EtOH* mit 2,0 ml Piperidin versetzt und 10 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgetrennt und der Niederschlag aus *EtOH* umkristallisiert; siehe Tab. 2.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Verbindungen **4c—e**

10 mmol **1d** werden mit 10 mmol des entsprechenden Hydroxyaldehyds in 20 ml *EtOH* gelöst und mit 1,0 ml Piperidin 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und umkristallisiert (siehe Tab. 3).

2-Amino-3-cyclopentyliden-1,1,3-tricyano-propen-1 (**5a**)

4,2 g (50 mmol) Cyclopentanon und 6,6 g (50 mmol) **1a** werden in Benzol unter Zusatz von 0,5 g Ammonacetat 6 h am Wasserabscheider erhitzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird aus *DMF*/*H*₂*O* umkristallisiert. Schmp. 148—150 °C. Ausb. 4,0 g (40% d. Th.).

C₁₁H₁₁N₄ (198,2)*.

* Die Elementaranalyse (C, H, N) steht innerhalb enger Fehlergrenzen mit der angegebenen Summenformel im Einklang.

IR (KBr): 3320 und 3220 (NH₂), 2940 (CH₂), 2200 (CN) cm⁻¹.
¹H-NMR (DMSO): 1,55 [-(CH₂)₃-], 8,6 (NH₂) ppm.

2-Amino-3-cyclohexyliden-1,1,3-tricyano-propen-1 (5b)

6,6 g (50 mmol) **1a** und 5,0 g (50 mmol) Cyclohexanon werden in 50 ml Benzol unter Zusatz von 1 ml Piperidin und 2 ml Eisessig am Wasserabscheider gekocht. Nach 6 h wird ein brauner Niederschlag erhalten, aus EtOH/H₂O gelbe Plättchen. Schmp. 161 °C. Ausb. 4,5 g (42 % d. Th.).

C₁₂H₁₂N₄ (212,2)*.

IR (KBr): 3320 und 3220 (NH₂), 2950 (CH₂), 2200 (CN) cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO): 1,55 [-(CH₂)₄-], 8,6 (NH₂) ppm.

2-Amino-3-cycloheptyliden-1,1,3-tricyano-propen-1 (5c)

6,2 g (50 mmol) Cycloheptanon und 6,6 g (50 mmol) **1a**, 50 ml Benzol, 1 ml Piperidin, 2 ml Eisessig, 6 h am Wasserabscheider erhitzen. Nach Abfiltrieren des unumgesetzten **1a** und Einengen des Filtrats gelbliche Plättchen aus EtOH/H₂O. Schmp. 125–126 °C. Ausb. 1,3 g (10 % d. Th.).

C₁₃H₁₄N₄ (226,2)*.

2-Amino-3-cyclopentyliden-1,3-dicyano-1-propencarbonsäuremethylester (5d) und 2-Amino-3-cyclohexyliden-1,3-dicyano-1-propencarbonsäuremethylester (5e)

10 mmol **1d** und 10 mmol Cyclopentanon bzw. Cyclohexanon werden in 60 ml Benzol mit 0,2 g Ammonacetat und 2 ml Eisessig 4 h am Wasserabscheider erhitzt. Nach Filtration wird eingedunstet und aus EtOH/H₂O umkristallisiert.

5d: Schmp. 156 °C. Ausb. 20 % d. Th.

C₁₂H₁₃N₃O₂ (231,3)*.

5e: Schmp. 162 °C. Ausb. 25 % d. Th.

C₁₃H₁₅N₃O₂ (245,3)*.

IR (KBr): 3200 und 3390 (NH₂), 2960 (CH₂), 2200 (CN), 1690 (CO) cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO): 1,6 (s, 6H), 2,2 (4H), 3,6 (s, CH₃), 8,8 (NH₂) ppm.

2,4-Diamino-cyclopenta-(1)-thieno-[2,3b]-pyridin-3-carbonitril (6a)

1,9 g (10 mmol) **5a** und 0,3 g (10 mmol) Schwefel werden in 20 ml EtOH suspendiert und mit 2 ml Diethylamin versetzt. Nach 2 h bildet sich ein Niederschlag. Hellbraune Prismen aus DMF. Schmp. 310 °C. Ausb. 1,8 g (81 % d. Th.).

C₁₁H₁₀N₄S (230,9)*.

IR (KBr): 3380, 3440 und 3490 (NH₂), 3140 (CH₂), 2200 (CN) cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO): 2,6–3,3 (m, CH₂), 6,0 (d, NH₂) ppm.

2,4-Diamino-5,6,7,8-tetrahydro-(1)-benzothieno-[2,3b]-pyridin-3-carbonitril (6b)

2,1 g (10 mmol) **5b** und 0,3 g (10 mmol) Schwefel werden in 20 ml EtOH suspendiert und mit 2 ml Diethylamin versetzt. Nach 2 h wird abgesaugt und mit EtOH gewaschen. Farblose Nadeln aus DMF. Schmp. 283–285 °C (in der zugeschmolzenen Kapillare). Ausb. 2,0 g (82 % d. Th.).

* Die Elementaranalyse (C, H, N) steht innerhalb enger Fehlergrenzen mit der angegebenen Summenformel im Einklang.

$C_{12}H_{12}N_4S$ (244,3)*.

IR (KBr): 3470, 3420 und 3360 (NH_2), 3120 und 2940 (CH_2), 2195 (CN) cm^{-1} .

1H -NMR (*DMSO*): 1,7 (m, CH_2 , 4H), 2,7—3,0 (m, CH_2 , 4H), 6,0 (s, NH_2) ppm.

MS [*m/e* (%): 245 (17), 244 (100), 243 (25), 217 (14), 216 (91), 215 (14).

2,4-Bis-(benzyliden-amino)-5,6,7,8-tetrahydro-(1)-benzothieno-[2,3b]-pyridin-3-carbonitril (6c)

1,0 g (4 mmol) **6b** und 2,0 g Benzaldehyd werden 72 h in 15,0 ml Eisessig am Rückfluß erhitzt und der erhaltene Niederschlag abgetrennt. Fahlgelbe Nadeln aus *DMF*. Schmp. 335 °C. Ausb. 0,3 g (17 % d. Th.).

$C_{27}H_{20}N_4S$ (432,5)*.

2,4-Bis-(4-nitrobenzyliden-amino)-5,6,7,8-tetrahydro-(1)-benzothieno-[2,3b]-pyridin-3-carbonitril (6d)

1,0 g (4 mmol) **6b** und 2,0 g 4-Nitrobenzaldehyd werden in 15 ml Eisessig 72 h am Rückfluß erhitzt. Aus Eisessig rote Nadeln. Schmp. 194 °C. Ausb. 0,2 g (10 % d. Th.).

$C_{26}H_{18}O_4N_6S$ (510,5)*.

UV-Vis (*EtOH*): $\lambda_{max} = 326$ nm ($\epsilon = 5940$), $\lambda_{max} = 245$ nm ($\epsilon = 13\,540$).

4-Amino-2-diacetyl-amino-5,6,7,8-tetrahydro-(1)-benzothieno-[2,3b]-pyridin-3-carbonitril (6e)

1 g (4 mmol) **6b** wird in 15 ml Acetanhydrid 12 h am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen scheiden sich farblose Nadeln ab. Schmp. 246—249 °C. Ausb. 0,9 g (70 % d. Th.).

$C_{16}H_{16}N_4O_2S$ (328,4)*.

IR (KBr): 3240—3480 (NH_2), 2930 (CH_2 , CH_3), 2210 (CN), 1700 und 1740 (CO—N—CO) cm^{-1} .

1H -NMR (*DMSO*): 1,8 (s, CH_2), 2,2 (s, CH_3), 2,5—3,2 (breit, CH_2), 6,8 (s, NH_2) ppm.

MS [*m/e* (%): 328 (15), 286 (79), 271 (74), 244 (100), 216 (57).

4-Amino-2-dibenzoylamino-5,6,7,8-tetrahydro-(1)-benzothieno-[2,3b]-pyridin-3-carbonitril (6f)

1 g (4 mmol) **6b** wird mit 3 ml Benzoylchlorid in 5 ml wasserfreiem Pyridin 5 min erhitzt. Die zuerst bestehende Suspension löst sich auf und in der Hitze fällt ein farbloser Niederschlag aus. Farblose Nadeln aus *DMF*. Schmp. 290 °C. Ausb. 1,0 g (55 % d. Th.).

$C_{26}H_{20}N_4O_2S$ (452,5)*.

IR (KBr): 3360 und 3500 (NH_2), 2900 (CH_2), 2200 (CN), 1630 und 1690 (*Phe*—CO—NR—CO—*Phe*) cm^{-1} .

1H -NMR (*DMSO*): 1,6 (s, CH_2), 2,5 (breit, CH_2), 6,4 (NH_2), 7,2 (m, Aromat) ppm.

MS [*m/e* (%): 452 (10), 224 (2), 348 (4), 347 (10), 331 (4), 319 (3), 122 (10), 105 (100), 77 (46).

* Die Elementaranalyse (C, H, N) steht innerhalb enger Fehlergrenzen mit der angegebenen Summenformel im Einklang.

Literatur

- ¹ *H. Junek, P. Wibmer und B. Thierrichter*, Synthesis **1977**, 560.
- ² *D. M. W. Anderson und F. Bell*, J. Chem. Soc. (London) **1959**, 3708.
- ³ *L. R. Melby* (E. J. du Pont de Nemours), US-Pat. 2 926 187 (1960).
- ⁴ *H. Junek und B. Wolny*, Mh. Chem. **107**, 999 (1976).
- ⁵ *H. Junek und F. Frosch*, Z. Naturforsch. **26b**, 1125 (1971).
- ⁶ *M. R. S. Weir und J. B. Hyne*, Canad. J. Chem. **41**, 2905 (1963).
- ⁷ *J. W. ApSimon, J. W. Hooper und B. A. Laishes*, Canad. J. Chem. **48**, 3064 (1970).
- ⁸ *K. Gewald*, Chem. Ber. **99**, 94 (1966).
- ⁹ *F. Asinger, M. Thiel und E. Pallas*, Ann. Chem. **602**, 37 (1957).
- ¹⁰ *J. M. Barker*, The Thienopyridins, Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. **21**, 65. New York: Academic Press. 1977.
- ¹¹ *K. Gewald, M. Kleiner, B. Thiele und M. Hentschel*, J. prakt. Chem. **314**, 303 (1972).
- ¹² Für Literaturübersicht siehe: *F. Freeman*, Chem. Rev. **69**, 591 (1969); bzw. *A. J. Fatiadi*, Synthesis **1978**, 165.