

CYANSUBSTITUIERTE 2-AZAPROPENIDE

Klaus Friedrich und Werner Ertel

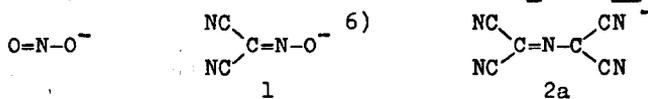
Chemisches Laboratorium der Universität

78 Freiburg i.Br., Albertstraße 21, Deutschland

(Received in Germany 3 October 1972; received in UK for publication 16 October 1972)

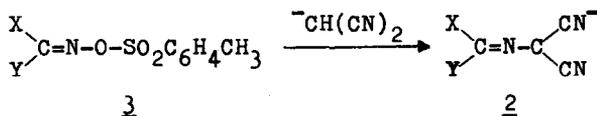
Durch den Ersatz des Carbonylsauerstoffs in Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren usw. durch die Gruppe $C(CN)_2$ gelangt man zu 1,1-Dicyanäthylenen, deren Chemie Parallelen zum Verhalten der Sauerstoffverbindungen zeigt¹⁻³).

Nach dem gleichen Prinzip lassen sich von Oxoanionen Cyankohlenstoffanionen^{4,5}) ableiten, so z.B. von Nitrit die Anionen 1 und 2a:



Weitere Beispiele für Anionen, welche die sauerstoffanalogen Gruppierungen^{4,7}) $C(CN)_2$ bzw. $N(CN)$ enthalten, finden sich in Arbeiten von ALLENSTEIN⁸), FLEURY⁹), KÖHLER⁴) und MIDDLETON⁵). Infolge der weitgehenden Delokalisierung der Ladung sind diese Anionen oft sehr stabil und damit die zugehörigen Säuren wesentlich stärker als die Sauerstoffanalogen.

Wir haben die 2-Azapropenidanionen 2a-c durch Reaktion der Oximtosylate 3a-c^{10,11}) mit 2 Mol Natriummalodinitril in siedendem Benzol dargestellt¹²):



- a: X = Y = CN
 b: X = CN, Y = CO₂C₂H₅
 c: X = Y = CO₂C₂H₅

Die Reindarstellung der verschiedenen Salze erfolgte über die in Wasser schwerlöslichen Silbersalze. Die folgende Tabelle enthält die dargestell-

ten Verbindungen mit Ausbeuten und Analysendaten.

Tabelle 1

Anion	Kation	Ausbeute	Eigenschaften	Analyse (Ber. Gef.)			
				C	H	N	Ag/Na
<u>2a</u>	Ag	62%	gelbes Pulver	28.8	-	28.0	43.2
				29.0	-	27.6	42.5
"	N(CH ₃) ₄ ⁺	50%	hellbraune Nadeln, Fp 272 ^o Z (CH ₃ OH)	55.5	5.6	38.9	-
				55.6	5.6	39.7	-
"	C ₅ H ₁₀ NH ₂ ⁺	60%	gelbe Nadeln Fp 178-81 ^o (CH ₃ OH-H ₂ O)	57.9	5.3	36.8	-
				57.8	5.2	36.8	-
<u>2b</u>	Ag ⁺	70%	gelbes Pulver Fp 242 ^o Z	32.4	1.7	18.9	36.2
				32.2	1.8	18.7	36.2
"	Na ⁺	70%	gelbe Krist. Fp 276 ^o Z	45.3	2.4	26.4	10.8
				44.1	2.4	25.9	11.3
"	N(CH ₃) ₄ ⁺	50%	gelbe Krist. Fp 241-42 ^o (CH ₃ OH)	54.7	6.5	26.6	-
				54.8	6.7	26.7	-
"	N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	25%	gelbe Krist. Fp 71-3 ^o (H ₂ O)	60.2	7.9	21.9	-
				59.8	7.7	21.7	-
<u>2c</u>	Ag ⁺	60%	gelbes Pulver Fp 257 ^o Z	34.9	2.9	12.2	31.4
				34.8	2.9	12.8	31.7

Ähnlich dem Ringschluß von Polycyanpropenen zu Pyridinen¹³⁾ lassen sich die 2-Azapropenide 2 mit Halogenwasserstoffsäuren in Cyanpyrazine überführen. So entsteht aus 2a mit Chlorwasserstoff das Pyrazin 4 :

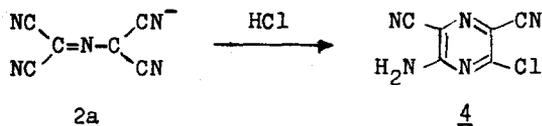


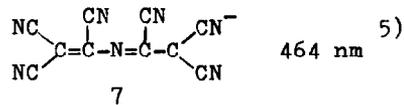
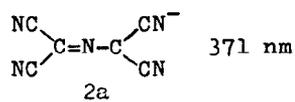
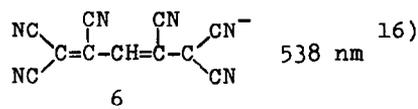
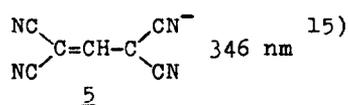
Tabelle 2 enthält die wichtigsten spektroskopischen Daten der Anionen. Die IR-Spektren zeigen eine aufgespaltene CN-Valenzschwingungsbande, die infolge der Einbeziehung der CN-Gruppen in das mesomere System beträchtlich nach niederen Wellenzahlen verschoben ist. Die Werte liegen in einem Bereich, wie er auch für die Anionen der Acylmalodinitrile und anderer

Dicvanmethanido-oxoanionen gefunden wird^{4,9)}.

Tabelle 2

Anion	IR (Kation Ag ⁺) cm ⁻¹ in KBr	UV (Lösungsmittel H ₂ O)		
		λ_{\max} in nm	ϵ	
<u>2a</u>	2225, 2210, 2200 1480	371 205	28700 11000	Kation N(CH ₃) ₄ ⁺
<u>2b</u>	2235, 2215, 2200 1683, 1470	376 207	32400 11400	"
<u>2c</u>	2200, 2165 1712, 1689, 1520	365 214	26700 9700	Na ⁺

Bei den UV-Spektren fällt auf, daß der Ersatz von CN-Gruppen durch Carbäthoxyreste kaum einen Einfluß auf die Lage der Absorptionsmaxima hat, was mit den Befunden an anderen ungesättigten Cyanverbindungen übereinstimmt¹⁴⁾. Ein Vergleich der langwelligen Absorptionsbanden von 2a und des 1.1.3.3-Tetracyanpropenid-Anions (5) zeigt, daß der Ersatz der zentralen CH-Gruppe durch Stickstoff im Propenidanion eine bathochrome Verschiebung der langwelligen Bande zur Folge hat:



Umgekehrt bewirkt der Ersatz von CH gegen Stickstoff beim Pentadienid-anion 6 eine hypsochrome Verschiebung der langwelligen Bande. Dies stimmt mit dem Verhalten anderer symmetrischer Polymethinfarbstoffe überein¹⁷⁾, wonach beim Ersatz der zentralen CH-Gruppe durch den elektro-negativeren Stickstoff eine Stabilisierung des niedrigsten unbesetzten Orbitals und damit eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Bande erfolgt, falls dieser Austausch an einer geradzahligen Position des Mesomerie-systems erfolgt (Fall 5—2a). Umgekehrt ist eine Stabili-

sierung des obersten besetzten Orbitals und damit eine hypsochrome Verschiebung beim Austausch Stickstoff gegen CH an einer ungeradzahligen Position zu erwarten (Fall 6 — 7).

Wir danken Herrn Prof. Wallenfels für die Unterstützung unserer Arbeit. Unser Dank gebührt auch der Farbwerke Hoechst AG für die Überlassung von Chemikalien und der Sandoz AG Basel für die Ausführung der Analysen.

Literatur

- 1) K.Friedrich, *Angew.Chem.* 79, 980 (1967).
- 2) K.Friedrich und W.Ertel, *Synthesis* 1970, 23
- 3) K.Friedrich und H.K.Thieme, *Chem.Ber.* 103, 1982 (1970).
- 4) H.Köhler, B.Eichler und R.Salewski, *Z.anorg.allg.Chem.* 379, 183 (1970).
- 5) W.J.Middleton, E.L.Little, D.D.Coffman und V.A.Engelhardt, *J.Amer.chem.Soc.* 80, 2795 (1958).
- 6) G.Longo, *Gazz.chim.ital.* 61, 578 (1931).
- 7) K.Wallenfels, *Chimia* 20, 303 (1966).
- 8) F.Allenstein, *Chem.Ber.* 101, 1232 (1968).
- 9) B.Libis und J-P.Fleury, *Bull.Soc.chim.France* 1965, 3323
- 10) J-M.Biehler, J-P.Fleury, J.Perchais und A.Regent, *Tetrahedron Letters* (London) 1968, 4227
- 11) J-M.Biehler, J.Perchais und J-P.Fleury, *Bull.Soc.chim.France* 1971, 2711
- 12) Nach Abschluß unserer Versuche wurde die Darstellung von 2a auf dem gleichen Wege in einer Veröffentlichung erwähnt: J.Perchais und J-P.Fleury, *Tetrahedron* (London) 28, 2267 (1972).
- 13) E.L.Little jr., W.J.Middleton, D.D.Coffman, V.A.Engelhardt und G.N.Sausen, *J.Amer.chem.Soc.* 80, 2832 (1958).
- 14) W.A.Sheppard in "The chemistry of the cyano group", S.Patai Herg. Interscience 1970, S. 232
- 15) C.E.Looney und J.R.Downing, *J.Amer.chem.Soc.* 80, 2840 (1958).
- 16) J.K.Williams, D.W.Wiley und B.C.McKusick, *J.Amer.chem.Soc.* 84, 2216 (1962)
- 17) H.Kuhn, *Helv.chim.Acta* 34, 2371 (1951).