

Synthesen mit Nitrilen; 59¹.

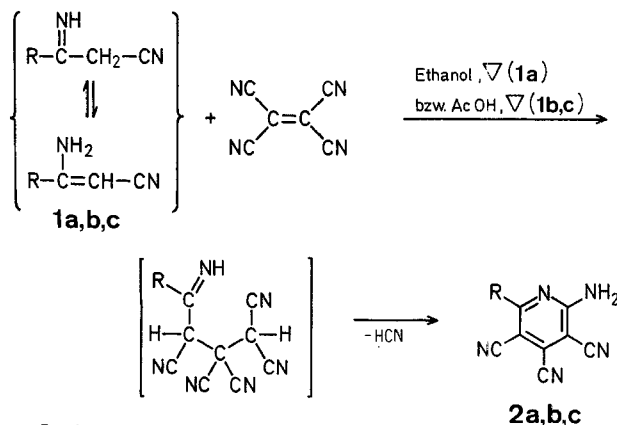
Ein einfacher Weg zu 2-Amino-3,4,5-tricyanopyridinen

Hans-Werner SCHMIDT, Gert ZACHARIAS, Hans JUNEK*

Institut für Organische Chemie, Abteilung für Organische Chemie I, Universität Graz, Heinrichstraße 28, A-8010 Graz, Austria

Tetracyanoethylen zeigt gegenüber zahlreichen CH-aciden Verbindungen eine bemerkenswerte Reaktivität. So reagieren acyclische und carbocyclische 1,3-Diketone bzw. deren Monoimine^{2,3,4}, heterocyclische β -Dicarbonyl-Verbindungen und auch Monoketone^{5,6,7}, wobei unterschiedliche Reaktionsmuster auftreten. In den meisten Fällen handelt es sich dabei primär um Additionsreaktionen im Sinne einer Tetracyanoalkylierung mit anschließender Stabilisierung der Addukte durch Cyclisierung, Eliminierung von Cyanwasserstoff oder Abspaltung von Malononitril durch partielle Retro-Michael-Reaktion. Anhand der Umsetzung von Cyanoaceton-hydrzonen mit Tetracyanoethylen wurde gezeigt, daß eine von einer Hydrazon- und Nitril-Funktion flankierte Methylen-Gruppe ebenfalls soweit aktiviert wird, daß eine Reaktion mit Tetracyanoethylen stattfindet.

Die 3-Iminopropannitrile **1a, b, c** welche in ihrer tautomeren Form als Enamin-nitrile zu bezeichnen sind⁹, lassen sich ebenfalls durch kurzzeitiges Erhitzen mit Tetracyano-



a R = CH₃

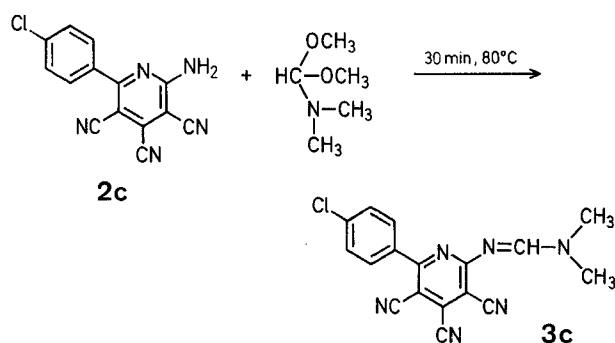
b R =

c R =

ethylen in Ethanol oder Eisessig umsetzen. Nach Michael-Addition und HCN-Eliminierung werden die stabilen und hochschmelzenden 2-Amino-3,4,5-tricyanopyridine **2a, b, c** erhalten.

2-Amino-6-chloro-3,5-dicyano- und -3,4,5-tricyanopyridin (Typ **2**, R = Cl) wurden schon früher durch eine prinzipiell ähnliche Cyclisierung aus Natrium-tetracyanopropenid bzw. Tetramethylammonium-pentacyanopropenid erhalten¹⁰.

Durch Umsetzung von **2c** mit Dimethylformamid-dimethylacetal gelangt man zum Formamidin **3c**. Diese Reaktion eignet sich gut zum präparativen Nachweis primärer Amino-Gruppen^{11,12}.



Die Verbindungen **2a, b, c** zeigen ausgeprägte blauviolette Fluoreszenz. Tabelle 2 gibt die Daten der Elektronen-Spektren in den Lösungsmitteln Methanol, Chloroform, Benzol und Dimethylsulfid wieder. Die Emissionsmaxima von **2a, b, c** liegen in allen vier Lösungsmitteln im Bereich von 407–445 nm, was hinsichtlich ihrer möglichen Verwendung als optische Aufheller von besonderer Bedeutung ist. Weiterhin besitzt **2a** die kurzwelligsten Maxima in Absorption und Emission und weist gegenüber **2b, c** auch um 7–10 nm größere Stokes-Shifts auf, was auf einen sehr polaren Anregungszustand deutet.

2-Amino-6-methyl-3,4,5-tricyanopyridin (**2a**):

Ein Gemisch von 3-Iminobutanitril (**1a**; 0,8 g, 10 mmol), Tetracyanoethylen (1,2 g, 10 mmol) und Ethanol (20 ml) wird 5 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert; farblose Balken.

M. S.: $m/e = 183$ (15%); 182 (100); 157 (9); 156 (38); 155 (26); 129 (9).

2-Amino-6-phenyl-3,4,5-tricyanopyridin (**2b**):

Ein Gemisch von 3-Imino-3-phenylpropanitril (**1b**; 1,1 g, 7,6 mmol), Tetracyanoethylen (1,0 g, 7,8 mmol) und Eisessig (20 ml) wird 4 min unter Rühren auf 70°C erhitzt. Der schon in der Hitze ausfallende Niederschlag wird nach dem Abkühlen isoliert und mit Ethanol gewaschen; farblose Balken.

2-Amino-6-(4-chlorophenyl)-3,4,5-tricyanopyridin (**2c**):

Ein Gemisch von 3-(4-Chlorophenyl)-3-iminopropannitril (**1c**; 1,4 g, 7,8 mmol), Tetracyanoethylen (1,0 g, 7,8 mmol) und Eisessig (20 ml) wird 4 min unter Rühren auf 70°C erhitzt. Der schon in der Hitze ausfallende Niederschlag wird nach dem Abkühlen isoliert und mit Ethanol gewaschen; farblose Balken.

N,N-Dimethyl-*N'*-[6-(4-chlorophenyl)-3,4,5-tricyano-2-pyridyl]-formamidin (**3c**):

Man vermengt 2-Amino-6-(4-chlorophenyl)-3,4,5-tricyano-pyridin (**2c**; 1,0 g, 3,6 mmol) gut mit Dimethylformamid-dimethylacetal (1,3 g, 10,9 mmol) und erhitzt das Gemisch 30 min auf 80°C. Danach wird abgekühlt, Eiswasser (50 ml) zugegeben, der Nieder-

Tabelle 1. Pyridin-Derivate 2a, b, c und 3c

Pro- dukt	R	Ausbeute [%]	F [°C]	Summen- formel ^a	I. R. (KBr) ν [cm ⁻¹]	¹ H-N.M.R. (DMSO- <i>d</i> ₆) δ [ppm]
2a	CH ₃	65	235°	C ₉ H ₅ N ₅ (183.2)	3 300–3 110 (NH ₂); 2 200 (CN)	2.45 (s, 3H); 8.22 (s, 2H)
2b	C ₆ H ₅	78	240° (Zers.)	C ₁₄ H ₇ N ₅ (245.2)	3 520–3 400 (NH ₂); 2 240 (CN)	7.74 (m, 5H); 8.52 (s, 2H)
2c	4-Cl · C ₆ H ₄	82	270° (Zers.)	C ₁₄ H ₆ ClN ₅ (279.7)	3 550–3 440 (NH ₂); 2 250 (CN)	7.65 (n, 4H); 8.50 (s, 2H)
3c		91	294° (Zers.)	C ₁₇ H ₁₁ ClN ₆ (334.6)	2 240 (CN)	3.27 (s, 6H); 7.05–7.78 (m, 4H); 8.95 (s, 1H)

^a Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ± 0.15 ; H, ± 0.13 ; N, ± 0.28 .

Tabelle 2. Angaben zu den Elektronen-Spektren von 2a, b, c

Verbin- dung	Solvens	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm]	Emmission $\lambda_{\max}$ [nm]	$\Delta\lambda_{\max}$ [nm]
2a	CH ₃ OH	370	430	60
b		382	435	53
c		383	436	53
2a	CHCl ₃	368	418	50
b		380	421	41
c		382	422	40
2a	C ₆ H ₆	370	407	37
b		382	412	30
c		382	411	29
2a	DMSO	382	442	60
b		392	443	51
c		393	445	52

schlag isoliert, aus Dimethylformamid umkristallisiert und mit Ethanol gewaschen; gelbe Nadeln.

Eingang: 18. Oktober 1979

* Korrespondenz-Adresse.

¹ 58. Mitteilung: H. Junek, B. Thierrichter, G. Lukas, *Chem. Ber.* **115**, im Druck (1980).

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

³ H. Junek, H. Sterk, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4309.

⁴ J. W. Ducker, M. J. Gunter, *Aust. J. Chem.* **26**, 1551 (1973).

⁵ O. S. Wolfbeis, G. Zacharias, H. Junek, *Monatsh. Chem.* **106**, 1207 (1975).

⁶ H. Junek, *Monatsh. Chem.* **96**, 1421 (1965).

⁷ H. Junek, H. Aigner, *Monatsh. Chem.* **102**, 622 (1971); *Chem. Ber.* **106**, 914 (1971).

⁸ H. Junek et al., *Chem. Ber.* **109**, 1787 (1976).

⁹ E. C. Taylor, A. McKillop, *The Chemistry of Cyclic Enaminonitriles and o-Aminonitriles*, Interscience Publishers, New York, 1970.

¹⁰ E. L. Little et al., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2832 (1958).

¹¹ J. Faganeli, S. Polanc, B. Stanovnik, M. Tišler, *Croat. Chem. Acta* **48**, 161 (1976).

¹² M. Mittelbach, H. Junek, *Z. Naturforsch. [b]* **34**, 1580 (1980).