

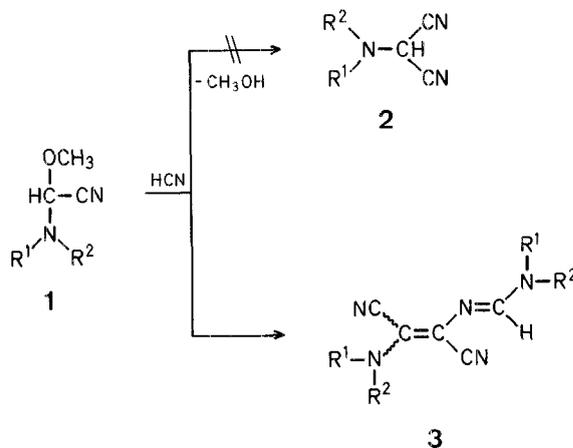
Zur Umsetzung von Dialkylamino-methoxyacetonitrilen mit Cyanwasserstoff; eine einfache Synthese von 1,4-Diamino-3,4-dicyano-2-azabutadienen

Willi KANTLEHNER[†], Erwin HAUG

Fachbereich Chemie, Fachhochschule Aalen, Beethovenstraße 1, D-7080 Aalen

Kürzlich wurde die Herstellung von 4-Amino-2-azabutadienen aus Azomethinen und Dimethylformamid-acetal beschrieben¹. Nachdem wir über dieses Synthese-Prinzip in anderem Zusammenhang berichtet haben², fanden wir bei unseren Arbeiten³⁻¹² über die Chemie α,α -di- und α,α,α -trisubstituierter Nitrile eine neue einfache Synthese für 1,4-Diamino-2-azabutadiene.

Die Methoxy-Gruppe von Dialkylamino-methoxyacetonitrilen (**1**) läßt sich gegen nucleophile Reste wie z. B. andere Alkoxy-Gruppen oder Dialkylamino-Gruppen austauschen^{3,4,5}. Es konnte daher vermutet werden, daß bei der Einwirkung von Cyanwasserstoff auf die Dialkylamino-methoxyacetonitrile **1** unter Abspaltung von Methanol die Dialkylaminomalodinitrile **2** entstehen, eine Verbindungsklasse, für die erst wenige Synthesen bekannt sind¹³⁻¹⁷. Wir fanden jedoch, daß die Reaktion der Nitrile **1a-d** mit *in situ* aus Alkalicyaniden und Essigsäure erzeugtem Cyanwasserstoff nicht die Aminomalodinitrile **2** sondern in guten Ausbeuten die 1,4-Diamino-3,4-dicyano-2-azabutadiene **3a-d** als *E/Z*-Isomeren-Gemische ergibt.



1, 3	R ¹	R ²
a	CH ₃	CH ₃
b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
c	-(CH ₂) ₄ -	
d	-(CH ₂) ₅ -	

Die Bildung der 2-Azabutadiene **3** läßt sich auf folgende Weise verstehen: Cyanwasserstoff reagiert mit **1** unter Abspaltung von Methanol zu **2**, das jedoch sofort weiteren Cyanwasserstoff an eine der Nitril-Gruppen addiert, wobei das Imidoyl-cyanid **4** entsteht. Derartige Additionen von Cyanwasserstoff an Nitril-Funktionen sind bekannt¹⁸. Das Imin **4** ist eine tautomere Form des 2-Amino-3-dialkylaminomaleinsäure- bzw. -fumarsäure-dinitrils **5**. Wie auch von anderen primären Aminen bekannt⁴, setzt sich **1** mit **5** unter Abspaltung von Methanol und Cyanwasserstoff zu den 2-Azabutadienen **3** um. Der freigesetzte Cyanwasserstoff reagiert mit weiterem **1** und **2** usw.

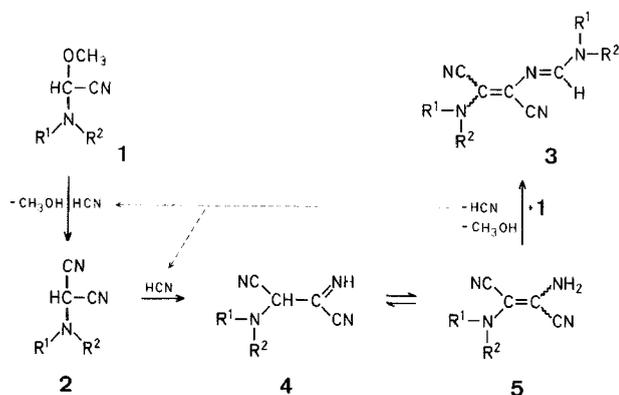
Der für die Bildung von **5** vorgeschlagene Mechanismus wird auch durch eine neuere Untersuchung¹⁹ gestützt, wonach sich 2-Amino-3-dimethylaminomaleinsäure-dinitril aus Cyanwasserstoff und Dimethylaminomalondinitril herstellen läßt.

Tabelle. 1,4-Bis[dialkylamino]-3,4-dicyano-2-azabutadiene (3)

3	Ausbeute [%]	F bzw. Kp/ torr [°C]	Summen- formel ^a	M.S. m/e	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃ /TMS) δ [ppm]
a ^b	80	F: 100°	C ₉ H ₁₃ N ₅ (191.2)	191 (M ⁺); 176 (M ⁺ - CH ₃); 147 [M ⁺ - N(CH ₃) ₂]; 71 [N=CH-N(CH ₃) ₂]; 57 [CH-N(CH ₃) ₂]	7.74, 7.60 (2 s, 1 H, N=CH-N); 3.03 [br s, 6 H, N(CH ₃) ₂]; 2.82 [s, 6 H, N(CH ₃) ₂]
b	85	Kp: 160-185°/1 n _D ²⁰ : 1.5617	C ₁₃ H ₂₁ N ₅ (247.3)		7.87, 7.63 (2 s, 1 H, N=CH-N); 3.8-3.15 (m), 2.90 (t, J=7 Hz), 2.70 (t, J=7 Hz) [insgesamt 8 H, 2 N(CH ₂ -CH ₃) ₂]; 1.45-0.85 [mehrere t, 12 H, 2 N(CH ₂ -CH ₃) ₂]
c	69	F: 84-85°	C ₁₃ H ₁₇ N ₅ (243.3)		7.88, 7.80 (2 s, 1 H, N=CH-N); 3.75-3.25 (m, 8 H, 2 CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂); 2.2-1.65 (m, 8 H, 2 CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂)
d	62	F: 80°	C ₁₅ H ₂₁ N ₅ (271.4)	271 (M ⁺)	7.80, 7.63 (2 s, N=CH-N); 3.8-3.2, 3.1-2.75 (2m, 16 H, 2 CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂); 1.9-1.35 (m, 4 H, 2 CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂)

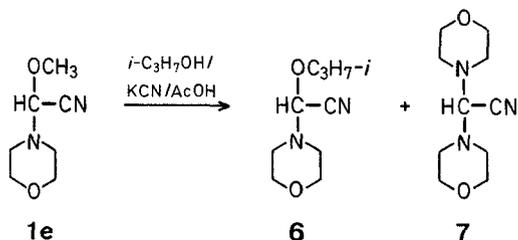
^a Die Mikroanalysen zeigten folgende maximale Abweichungen von den berechneten Werten: C, ±0.28; H, ±0.08; N, ±0.33.

^b I.R. (KBr): ν = 2215, 2180 (C≡N); 1635, 1625 (C=N); 1585 cm⁻¹ (C=C).



Die Struktur der Verbindung **3a** wurde durch Mikroanalyse und Massen-Spektrometrie sowie durch die I.R.- und ¹H-N.M.R.-Spektren bestätigt. Die Verbindungen **3b**, **c**, **d** wurden mikroanalytisch und ¹H-N.M.R.-spektrometrisch charakterisiert.

Bei der Umsetzung von Methoxy-morpholinoacetonitril (**1e**) mit Kaliumcyanid/Eisessig in Isopropanol wurde kein Produkt **3**, sondern Isopropoxy-morpholinoacetonitril (**6**) neben wenig Dimorpholinoacetonitril (**7**) erhalten.



Es findet hierbei also unter dem Einfluß der Säure im wesentlichen eine Art Umacetalisierung von **1e** statt, die von einer Komutierung **1e** → **7** begleitet wird.

1,4-Bis[dialkylamino]-3,4-dicyano-2-azabutadiene (3a-d); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das Dialkylamino-methoxyacetonitril **1a-d** (0.5 mol) wird in absolutem Isopropanol (250 ml) gelöst. In dieser Lösung wird feingepulver-

tes Kaliumcyanid (32.5 g, 0.5 mol) suspendiert. Dazu läßt man unter Rühren, bei Eiskühlung, Eisessig (30 g, 0.5 mol) tropfen. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird absoluter Ether (50 ml) zugefügt und das ausgefallene Kaliumacetat abgesaugt. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Im Fall von **3b** wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei den Verbindungen **3a**, **c**, **d** wird der Rückstand bei 50°C in der minimalen Menge Ethanol gelöst. Die Lösung wird mit einer Spatelspitze Aktivkohle versetzt, 10 min bei 50°C gerührt und die Aktivkohle abfiltriert. Das Filtrat wird auf -25°C abgekühlt und bei dieser Temperatur 24-48 h stehengelassen, wobei **3a**, **c**, **d** als Isomeren-Gemische ausfallen.

Durch fraktionierende Kristallisation aus Ethanol konnte aus dem Isomeren-Gemisch **3c** ein reines Isomeres, vermutlich (*E*)-**3c**, erhalten werden; F: 115.7°C.

Isopropoxy-morpholinoacetonitril (6):

Methoxy-morpholinoacetonitril (**1e**; 78 g, 0.5 mol) wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit Kaliumcyanid/Eisessig umgesetzt und das Produkt destillativ isoliert; Ausbeute an **6**: 45.2 g (49%); Kp: 87°C/1 torr; n_D²⁰: 1.4512 (unterkühlte Schmelze); F: 43-44°C.

C₇H₁₆N₂O₂ ber. C 58.67 H 8.75 N 15.21 O 17.37
(184.2) gef. 58.5 8.6 16.1 17.2

¹H-N.M.R. (CDCl₃/TMS): δ = 1.20 (d, 6 H, J = 6 Hz); 2.55-2.8 (m, 4 H); 3.55-3.8 (m, 4 H); 3.90 (sept, 1 H, J = 6 Hz); 4.74 ppm (s, 1 H).

Als höher siedende Fraktion erhält man Dimorpholinoacetonitril (**7**); Ausbeute: 9.1 g (17%); Kp: 166°C/11 torr; F: 122-124°C (Cyclohexan) (Lit.²⁰, F: 123.5-124.5°C).

Die vorliegende Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert, wofür an dieser Stelle gedankt sei. Der Firma BASF AG, Ludwigshafen, schulden wir Dank für Chemikalienspenden.

Eingang: 29. Juni 1981

* Korrespondenz-Adresse.

¹ R. Gompper, U. Heinemann, *Angew. Chem.* **93**, 297 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 296 (1981).

² W. Kantlehner, F. Wagner, H. Bredereck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 344.

³ H. Bredereck, G. Simchen, W. Kantlehner, *Chem. Ber.* **104**, 924 (1971).

⁴ H. Bredereck, G. Simchen, W. Kantlehner, *Chem. Ber.* **104**, 932 (1971).

⁵ W. Kantlehner, P. Speh, *Chem. Ber.* **105**, 1340 (1972).

⁶ W. Kantlehner, U. Greiner, *Synthesis* **1979**, 339.

⁷ W. Kantlehner, T. Maier, P. Speh, *Synthesis* **1979**, 342.

- ⁸ W. Kantlehner, R. Baur, H. Brederbeck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 358.
- ⁹ W. Kantlehner, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 70.
- ¹⁰ W. Kantlehner, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, *Synthesis* **1981**, 380.
- ¹¹ W. Kantlehner, J. J. Kapassakalidis, *Synthesis* **1981**, 480.
- ¹² W. Kantlehner, T. Maier, W. Löffler, J. J. Kapassakalidis, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1981**, im Druck.
- ¹³ Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **26**, 1113 (1961).
- ¹⁴ H. Gold, O. Bayer, *Chem. Ber.* **94**, 2594 (1961).
- ¹⁵ H. Plieninger, R. El-Berrins, H. Mah, *Chem. Ber.* **104**, 3983 (1971).
- ¹⁶ T. Yamaguchi, K. Inomata, T. Mukayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 673 (1968); *C. A.* **69**, 43 589 (1968).
- ¹⁷ Z. Arnold, M. Svoboda, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **42**, 1175 (1977).
- ¹⁸ H. Zima, *German Patent (DBP)* 1053 500 (1959), Röhm & Haas GmbH; *C. A.* **55**, 9286 (1961).
- ¹⁹ L. de Vries, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 926 (1978).
- ²⁰ J. G. Erickson, *J. Org. Chem.* **20**, 1569 (1955).