

Synthesen mit Nitrilen, XLI¹⁾

Polymethine aus Cyanaceton-hydrazenen und Tetracyanäthylen

Hans Junek*, Albin Hermetter und Herwig Fischer-Colbrie

Institut für Organische Chemie der Universität Graz, Abteilung für Organische Chemie I,
Heinrichstr. 28, A-8010 Graz, und

Marguerite Wittmer-Metz und André M. Braun

Funktion Zentrale Forschung der CIBA-GEIGY AG, CH-4002 Basel

Eingegangen am 26. September 1975

Tetracyanäthylen (TCNE) reagiert in aprotischen Lösungsmitteln mit der reaktiven Methylengruppe von Cyanaceton-phenylhydrazenen. In Benzol kann dabei mit 3-(Phenylhydrazone)-butyronitril (**1a**) ein Charge-Transfer-Komplex **4a** isoliert werden. Dieser ist gegenüber polaren Lösungsmitteln bzw. Temperaturerhöhung und Licht instabil. Durch Abspaltung von Malononitril entstehen als Folgeprodukte die tiefroten bis blauen Aza-cyanine 3-Arylhydrazone-1-butene-1,1,2-tricarbonitrile **6** bzw. durch Eliminierung von HCN 1-Phenyl-1*H*-pyrazolo[3,4-*b*]pyridin-4,5-dicarbonitrile **5**. Kinetische Messungen des Zerfalls des Charge-Transfer-Komplexes und Modellrechnungen zur Beschreibung der Reaktionssequenz der Synthese von **5** erbrachten innerhalb des experimentell möglichen Konzentrationsbereichs keine Unterscheidung zwischen den ausgewählten Modellen.

Syntheses with Nitriles, XLI¹⁾

Polymethines from Cyanoacetone Hydrazones and Tetracyanoethylene

The reaction of tetracyanoethylene (TCNE) with the activated methylene group of cyanoacetone phenylhydrazone has been investigated in aprotic solvents. With 3-(phenylhydrazone)butyronitrile (**1a**) a charge transfer complex **4a** has been isolated from benzene solutions. This complex is unstable at room temperature, towards irradiation (u. v. and visible) and in polar solvents. Elimination of malononitrile yields 3-phenylhydrazone-1-butene-1,1,2-tricarbonitriles **6**, deep-red to blue compounds which are classified as aza-cyanine type polymethine dyes. Elimination of HCN from **4a** leads to 1-phenyl-1*H*-pyrazolo[3,4-*b*]pyridine-4,5-dicarbonitriles **5**. Kinetic measurements and corresponding model calculations have been carried out, but differentiation between possible sequences of reactions has not been achieved within the experimentally practicable range of concentration.

Synthesen und Reaktionsverlauf

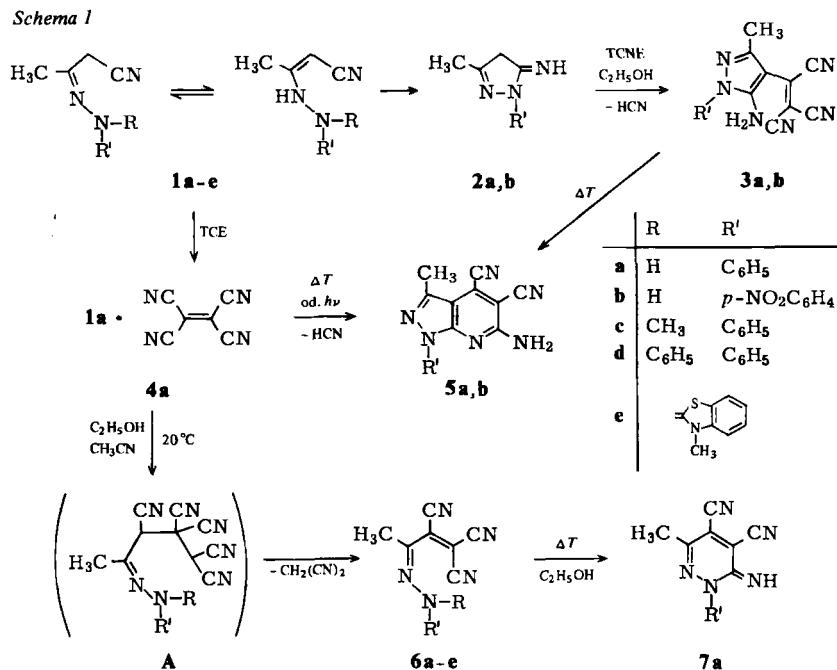
Die Cyanaceton-hydrazone **1a–e** enthalten eine aktivierte Methylengruppe, flankiert von einer Hydrazon- und einer Nitrifunktion. Ob die Hydrazonoform oder die tautomere

¹⁾ XL. Mitteil.: O. S. Wolfbeis, G. Zacharias und H. Junek, Monatsh. Chem. 106, 1207 (1975).
Chemische Berichte Jahrg. 109

Hydrazinform vorherrscht, hängt von der Substitution am Stickstoff ab. Dies kommt in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren deutlich zum Ausdruck. Während für **1a**, **b** und **e** (Hydrazonoform) das Signal der Methylengruppe zwischen $\delta = 3.55$ und 3.65 ppm gefunden wird, treten bei **1c** und **d** (Hydrazinform) die Signale für das olefin. Proton (4.1 bzw. 4.3 ppm) und das NH-Proton (8.6 bzw. 9.4 ppm in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) auf.

Alle genannten Cyanacetonhydrazone weisen gegenüber Tetracyanäthylen (TCNE) starke Methylenaktivität auf. Der Reaktionsverlauf ist in starkem Maße von der Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur abhängig (Schema 1). Bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel gelingt es, beim Cyanaceton-phenylhydrazone (**1a**) einen dunkelblauen Niederschlag zu isolieren, der auf Grund von Elementar- und spektroskopischer Analyse als Komplex **4a** zwischen **1a** und TCNE identifiziert werden kann. Das gegenüber polaren Lösungsmitteln, Temperaturerhöhung und Licht empfindliche Addukt zeigt in CH_2Cl_2 eine breite Absorptionsbande bei ca. 650 nm. Das nach *Benesi* und *Hildebrand*²⁾ bestimmte

Schema 1



Produkt $K \cdot \epsilon$ beträgt 140 ± 40 Liter $^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1}$, wobei K nach *Foster, Hammick* und *Wardley*³⁾ etwa 14 ± 5 Liter $\cdot \text{mol}^{-1}$ betragen dürfte. Diese Werte werden durch die Modellrechnungen bestätigt: das auf Grund der Extinktionswerte kinetischer Messungen berechnete Produkt $K \cdot \epsilon$ beträgt je nach Reaktionsmodell 161 bzw. 176 Liter $^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1}$, wobei $K = 14 \pm 5$ Liter $\cdot \text{mol}^{-1}$ und $\epsilon = 14 \pm 4$ Liter $\cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Charakteristisch für den CT-Komplex **4a** ist auch das Massenspektrum im Vergleich zu **1a** und

²⁾ H. A. Benesi und J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2703 (1949).

³⁾ R. Foster, D. L. Hammick und A. A. Wardley, J. Chem. Soc. **1953**, 3817.

TCNE (Tab. 1). Für eine frisch hergestellte Probe von **4a** werden sowohl die Molekül-Ionen von TCNE und **1a** als auch die wesentlichen Fragmente der beiden Komponenten registriert. Die Bruchstücke $m/e = 66$ und 27 (Malononitril und HCN) entstehen aus Reaktionsprodukten von **4a** im Massenspektrometer. Bei einer Erhöhung der Ionenquelle-Temperatur verändert sich das Spektrum augenscheinlich, bis es mit jenem des Folgeproduktes **6a** ($M^+ = 235$) übereinstimmt.

Tab. 1. Vergleich der Fragmentierung von **1a**, TCNE, **4a** und **6a** im Massenspektrometer

1a		TCNE		4a		6a	
<i>m/e</i>	rel. I. (%)						
65	31	76	25	27	60	51	25
77	11	128	100	66	100	77	42
92	100			76	22	234	100
93	26			77	30	235	25
173	92			92	35		
				128	73		
				173	35		

Der isolierte Cyanaceton-phenylhydrazon-TCNE-Komplex **4a** reagiert nun je nach den Reaktionsbedingungen zu verschiedenen Folgeprodukten weiter. Bei Suspension von **4a** in Acetonitril oder Äthanol bei Raumtemperatur geht die anfänglich dunkelblaue Farbe rasch in violettrot über, und es wird ein karminroter kristalliner Niederschlag (**6a**) erhalten.

Dabei kommt es zur Addition von TCNE an die Methylengruppe des Hydrazons; das Addukt A ist nicht faßbar und spaltet Malononitril zu **6a** ab. Analoge partielle Retro-Michael-Reaktionen von TCNE sind von *Junek, Fischer-Colbrie, Aigner* und *Braun*⁴⁾ an 1,3-Indandion-monohydrazenen bereits studiert worden. Auch die von *Junek* und *Aigner*⁵⁾ beschriebenen Additionen von TCNE an Heterocyclen weisen auf die Möglichkeiten hin, mit dieser Reaktion Dicyanmethylenverbindungen herzustellen.

6a kann auch direkt aus dem Cyanaceton-hydrazon **1a** und TCNE, ohne Isolierung von **4a** erhalten werden. Auf diese Weise wurden die tiefroten höhersubstituierten Verbindungen **6b–e** in polaren Lösungsmitteln dargestellt. Die *N*-monosubstituierten Vertreter **6a, b** sind gegenüber Temperaturerhöhung in polaren Lösungsmitteln instabil: **6a** cyclisiert zu 6-Imino-3-methyl-1-phenyl-1,6-dihydro-4,5-pyridazindicarbonitril (**7a**). Diese Reaktion läßt sich auf Grund des sehr deutlichen Farbumschlags der Reaktionslösung (violettrot → braun) sehr leicht verfolgen und steht in Analogie zu den bereits beschriebenen Cyclisierungen *N*-monosubstituierter (Dicyanmethylen)indandion-^{4, 6, 7)} bzw. (Dicyanmethylen)acenaphthenon-hydrazone⁸⁾. Bei der Reaktion von Cyanaceton-phenylhydrazon (**1a**) mit TCNE in siedendem Äthanol tritt die dunkelblaue Farbe des Charge-Transfer-Komplexes **4a** nicht auf, sondern 6-Amino-3-methyl-1-phenyl-1*H*-pyrazolo-

⁴⁾ *H. Junek, H. Fischer-Colbrie, H. Aigner* und *A. M. Braun*, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1459 (1972).

⁵⁾ *H. Junek* und *H. Aigner*, *Chem. Ber.* **106**, 914 (1973).

⁶⁾ *A. M. Braun, H. Loeliger* und *H. Junek*, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1467 (1972).

⁷⁾ *A. M. Braun, M. Wittmer-Metz, J. Faure, J. Schultz* und *H. Junek*, in Vorbereitung.

⁸⁾ *H. Junek, A. Hermetter* und *A. M. Braun*, *Monatsh. Chem.* **106**, 715 (1975).

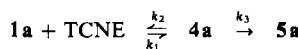
[3,4-*b*]pyridin-4,5-dicarbonitril (**5a**) wird direkt gebildet. **5a** ist bereits von Junek und Aigner⁵⁾ aus TCNE und dem Pyrazol **2a** erhalten worden, wobei als Zwischenprodukt 2-(5-Amino-3-methyl-1-phenyl-4-pyrazolyl)-1,1,2-äthylentricarbonitril (**3a**) anfällt, das thermisch zu **5a** cyclisiert. **3a** kann bei der Umsetzung des Hydrazons **1a** mit TCNE nicht nachgewiesen werden. Es ist ferner hervorzuheben, daß **1a** in Äthanol erst bei längerem Erhitzen und nur in geringem Ausmaß zum Pyrazol **2a** cyclisiert. Es ist daher anzunehmen, daß bei der Reaktion von TCNE mit **1a** in Äthanol das in geringer Konzentration vorliegende Pyrazol **2a** laufend aus dem Gleichgewicht ($1a \rightleftharpoons 2a$) entfernt wird und über die Tricyanvinylierungsstufe **3a** zum Pyrazolopyridin **5a** reagiert⁹⁾.

Der Zugang zu **5a** ist auch aus dem isolierten Charge-Transfer-Komplex **4a** möglich, wobei die Eliminierung von HCN entweder thermisch oder photochemisch erfolgen kann. Da **6a** unter diesen Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden kann, ist eine Reaktionssequenz **4a** → **A** → **5a** (Modell 1) praktisch auszuschließen. Vielmehr wird primär ein Zerfall des π -Komplexes **4a** in TCNE und **1a** und die Produktbildung über **2a** → **3a** → **5a** (Modell 2) in Betracht zu ziehen sein.

In der Absicht, diese Interpretation durch kinetische Experimente zu belegen, haben wir versucht, die gemessene Zeitabhängigkeit der optischen Dichte von **4a** mit nach den Modellen 1 bzw. 2 berechneten Absorptions-/Zeit-Kurven anzulegen. Die entsprechenden Experimente in CH_2Cl_2 bei 12 bzw. 20°C geben Gewähr für die Einheitlichkeit der Reaktion zum Produkt **5a**.

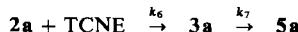
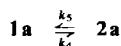
Im Modell 1 ist der C $\ddot{\text{T}}$ -Komplex **4a**, dessen Absorption bzw. Konzentration berechnet wird, Zwischenprodukt der bimolekularen Reaktion von **1a** mit TCNE; die möglichen Folgereaktionen sind in einer irreversiblen Reaktion (k_3) zusammengefaßt.

Modell 1



In Modell 2 ist die Bildung des CT-Komplexes Nebenreaktion der Synthese von **5a**.

Modell 2



Berechnungen nach beiden Modellen führen nicht nur zu einer Bestätigung der spektrophotometrisch ermittelten Komplexcharakteristika, sondern ergeben auch perfekte Angleichungen an die experimentell ermittelte Zeitabhängigkeit der optischen Dichte von **4a**.

Auf Grund der unterschiedlichen Reaktionsordnung besteht theoretisch die Möglichkeit, den Verlauf der Absorptionskurve durch Veränderung der Anfangskonzentrationen zu beeinflussen.

⁹⁾ Erhitzen in Eisessig führt die Hydrazone **1a, b** quantitativ in die Pyrazole **2a, b** über. **2b** liefert mit TCNE in Äthanol unter HCN-Abspaltung das Tricyanvinylpyrazol **3b**, das durch Erhitzen das entsprechende Pyrazolopyridin **5b** ergibt.

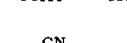
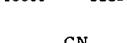
Wir haben den Versuch unternommen, mit Hilfe der Modellrechnungen Konzentrationsverhältnisse $[1a]/[TCNE]$ zu berechnen, bei denen sich für die Absorptions-/Zeit-Kurve von 4a optimale Differenzen zwischen den Modellen ergeben müssten.

Innerhalb der experimentell realisierbaren Konzentrationen hat das Verhältnis $[1\text{a}]/[\text{TCNE}] = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}/0.0025 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$ die größten berechneten Unterschiede im zeitlichen Verlauf der Absorptionskurve von **4a** ergeben; jedoch sind in diesem Konzentrationsverhältnis die optischen Dichten derart klein, daß Extinktionsdifferenzen (ΔE) von $\Delta E \leq E/10$ innerhalb der Fehlergrenze der experimentellen Methode liegen.

Der Farbstoffcharakter von 6a – e

Die Dicyanmethylenverbindungen **6a–e** der Cyanaceton-hydrazone sind tieffarbige Produkte (Tab. 2), die als Polymethine zu charakterisieren sind. Bei **6a–d** handelt es sich um ein Pentamethinsystem mit Stickstoffatomen als Perichrom, so daß ein cyaninartiger Dipol mit 8π -Elektronen entsteht. **6e** enthält als endständige Gruppe das *N*-Methyl-benzothiazolinon-hydrazen, wodurch ein Polymethinsystem mit 7 Methingruppen und 10π -Elektronen entsteht (Abb.).

Tab. 2. Vergleich der λ_{max} -Werte von **6a–e** (**6a, b** in Dioxan, **6c–e** in Äthanol) sowie **8** und **9**

	6a	6b	6c	6d	6e
λ_{max} (nm)	475	462	485	485	535
ϵ	24100	18500	18500	22200	19300
					
λ_{max} (nm)	525-530			563-612	

Würden die angeführten Farbstoffe **6a–e** „idealnen“ Polymethinen entsprechen, müsste für **6a–d**, dem eindimensionalen Elektronengasmodell nach *Kuhn*¹⁰⁾ entsprechend, ein λ_{max} von 453 nm und für **6e** ein λ_{max} von 579 nm gefunden werden.

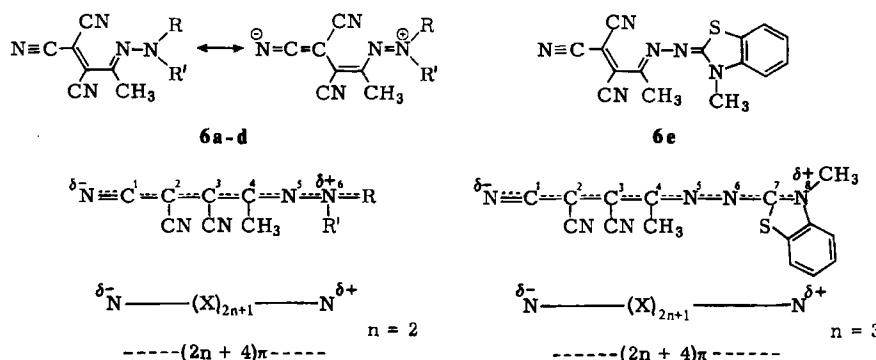


Abb.: Der Polymethincharakter von 6a – e

¹⁰) H. Kuhn, Angew. Chem. 71, 93 (1959).

Die von *Dähne*¹¹⁾ zusammengefaßt dargestellten Substitutionsregeln für Polymethine erlauben es, die gefundenen Abweichungen vom einfachen *Kuhnschen* Modell zumindest qualitativ zu erfassen. Die bei den Farbstoffen **6a – d** beobachtete Bathochromie wird durch die Substitution des Methinatoms 5 mit kleiner Ladungsdichte mit dem elektronegativeren Stickstoff verursacht (Aza-cyanine). Die dadurch gegebene Stabilisierung des 1. Anregungszustandes führt zu einer bathochrom verschobenen Lichtabsorption. Diese Verschiebung wird durch die sp-Hybridisierung des Methinatoms 1 verstärkt. Die beiden Cyangruppen an den benachbarten Methingruppen 2 und 3 kompensieren sich als Substituenten von Methingruppen mit verschiedener Ladungsdichte in ihrer gegensätzlichen Beeinflussung der Absorption, während der Methylsubstituent an Methingruppe 4, mit großer Ladungsdichte als Donatorsubstituent, wiederum Bathochromie bewirkt.

Das Polymethin **6e** sollte gegenüber **6a – d** längerwellig absorbieren, da der endständige heterocyclische Ring in das chromogene System einbezogen wird (Polymethinsystem mit 10π -Elektronen, Abb.). Die im Vergleich zum *Kuhnschen* Modell beobachtete Hypsochromie wird damit erklärt, daß in der Methinkette von **6e** zwei benachbarte C-Atome mit entgegengesetzter Ladungsdichte durch den elektronegativeren Stickstoff ersetzt sind.

In diesem qualitativen Vergleich sind Effekte, die durch die Stereochemie der genannten Polymethine und durch die Donatorengruppen verursacht werden, nicht berücksichtigt. Die erzielte Übereinstimmung reicht jedoch aus, um die Absorptionsunterschiede im Vergleich zu den (Dicyanmethylen)acenaphthenen-hydrazonen **8**⁸⁾ und den (Dicyanmethylen)indandion-hydrazonen **9**^{4, 6, 7)} verständlich zu machen. Abgesehen von den Derivaten mit dem *N*-Methylbenzothiazolinon-hydrazon als endständige Gruppe enthalten die Polymethine **6, 8** und **9** die Amino-dicyanallylidenamin-Gruppierung als chromophores System. In Tab. 2 ist eine kurze Gegenüberstellung dieser Farbstoffe gegeben (siehe dazu^{4, 6, 7, 8)}).

Für die unter schwierigen Bedingungen ausgeführte Elementaranalyse von **2a** danken wir den mikroanalytischen Laboratorien der CIBA-GEIGY AG (Leitung: Dr. H. Wagner). Die Anregung zur Verwendung des Computerprogramms zur Berechnung optimaler Extinktionsdifferenzen sei Herrn Dr. H. R. Blattmann (CIBA-GEIGY AG) bestens verdankt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Büchi-Apparat nach Dr. Tottoli, unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 421-Spektralphotometer. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 60 A, TMS innerer Standard. – Massenspektren: AEI-MS 20. – Elektronenspektren: Beckman DB-Spektralphotometer, kinetische Messungen: Beckman ACTA III mit thermostatisierbarer Küvettenhalterung.

1. Synthesen

1.1. *3-(Phenylhydrazone)butyronitril (1a)*: Die Lösung von 10.0 g (92.5 mmol) Phenylhydrazin in 20.0 ml Eisessig wird mit 8.0 g (97.0 mmol) 3-Iminobutyronitril („Diacetonitril“) geschüttelt, wobei sich ein farbloser Kristallbrei bildet. Ausb. 7.0 g (44 %) farblose Balken¹²⁾ vom Schmp. 97°C. – IR (KBr): 3300 (NH), 2250 cm^{-1} (C≡N). – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ = 1.90 (s, CH_3), 3.55 (s, CH_2), 7.10 (aromat. H), 8.95 ppm (NH).

¹¹⁾ S. Dähne, Z. Chem. **10**, 168 (1970); siehe dort auch Literaturzusammenstellung.

¹²⁾ P. S. Burns, J. Prakt. Chem. (2) **47**, 131 (1893).

1.2. *3-(4-Nitrophenylhydrazone)butyronitril (1b)*: Die Lösung von 3.0 g (19.6 mmol) 4-Nitrophenylhydrazin in 20.0 ml Eisessig wird mit 1.6 g (19.5 mmol) 3-Iminobutyronitril geschüttelt. Gelber Niederschlag, Ausb. 3.5 g (82 %), aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 155 °C. – IR (KBr): 3280 (NH), 2180 cm⁻¹ (C≡N). – ¹H-NMR (DMSO): δ = 2.00 (CH₃), 3.65 (CH₂), 7.60 (AA'BB', aromat. H), 9.90 ppm (NH).

C₁₀H₁₀N₄O₂ (218.1) Ber. C 55.02 H 4.62 N 25.68 Gef. C 54.89 H 4.62 N 25.66

1.3. *3-(Methylphenylhydrazone)butyronitril (1c)*: Die Lösung von 4.0 ml (32.9 mmol) 1-Methyl-1-phenylhydrazin in 5.0 ml Eisessig wird mit 3.0 g (36.6 mmol) 3-Iminobutyronitril 15 min gut vermengt. Unter Erwärmung bildet sich ein fester Kristallbrei, der mit viel Wasser digeriert wird. Ausb. 5.0 g (81 %), nach Anreiben in Äthanol farblose Balken vom Schmp. 75 °C. – IR (KBr): 3210 (NH), 2160 cm⁻¹ (C≡N). – ¹H-NMR (DMSO): δ = 2.00 (s, CH₃), 2.95 (s, CH₃), 4.10 (s, =CH –), 6.50 – 7.20 (aromat. H), 8.60 ppm (NH).

C₁₁H₁₃N₃ (187.1) Ber. C 70.55 H 6.99 N 22.46 Gef. C 70.36 H 6.97 N 22.49

1.4. *3-(Diphenylhydrazone)butyronitril (1d)*: Aus 3.5 ml (19.0 mmol) 1,1-Diphenylhydrazin und 1.6 g (19.0 mmol) 3-Iminobutyronitril in 3.0 ml Eisessig wie unter 1c. Ausb. 4.5 g (95 %), nach Anreiben in Äthanol farblose Balken vom Schmp. 110 °C. – IR (KBr): 3240 (NH), 2180 cm⁻¹ (C≡N). – ¹H-NMR (DMSO): δ = 2.05 (s, CH₃), 4.30 (s, =CH –), 6.70 – 7.30 (aromat. H), 9.40 ppm (NH).

C₁₆H₁₅N₃ (249.1) Ber. C 77.07 H 6.06 N 16.87 Gef. C 76.90 H 6.08 N 16.84

1.5. *3-(3-Methyl-2,3-dihydro-2-benzothiazolylidenhydrazone)butyronitril (1e)*: Aus 0.92 g (11.2 mmol) 3-Iminobutyronitril, 10.0 ml Eisessig und 2.0 g (9.3 mmol) 3-Methylbenzothiazolin-2-on-hydrazen-hydrochlorid wie unter 1c. Ausb. 1.8 g (78 %) farblose Nadeln aus Butanol, Schmp. 171 °C. – ¹H-NMR (DMSO): δ = 2.10 (CH₃), 3.50 (CH₃), 3.65 (CH₂), 6.80 – 7.60 ppm (aromat. H).

C₁₂H₁₂N₄S (244.2) Ber. N 22.94 S 13.13 Gef. N 22.99 S 13.01

1.6. *Cyanaceton-phenylhydrazon-Tetracyanäthylen-Charge-Transfer-Komplex (4a)*: 0.35 g (2.0 mmol) Cyanaceton-phenylhydrazon (1a) und 0.2 g (2.0 mmol) TCNE werden in 5.0 ml Benzol 20 min gerührt. Aus der dunkelgrünen Lösung saugt man einen dunkelblauen Niederschlag ab, der einmal mit Benzol aufgerührt und dann unter Feuchtigkeitsausschluß trockengesaugt wird. Ausb. 0.50 g (82 %). Die Substanz ist gegenüber Erwärmung und polaren Solventien sehr empfindlich. Zers.-P. 70 °C (Rotfärbung).

C₁₆H₁₁N₇¹³⁾ (301.1) Ber. C 63.77 H 3.68 N 32.55 Gef. C 63.79 H 3.74 N 32.67

1.7. *3-(Phenylhydrazone)-1-buten-1,1,2-tricarbonitril (6a)*

a) 0.50 g (3.9 mmol) TCNE und 0.70 g (4.0 mmol) 1a werden bei 20 °C in 3.0 ml Acetonitril 20 min gerührt. Die anfänglich dunkelblaue Farbe geht sehr schnell in violettrot über. Nach 2 h kristallisiert ein feiner Niederschlag aus, 0.30 g (33 %). Nach Anreiben in Acetonitril und Trocknen bei Raumtemp. karminrote Vierecke vom Schmp. 90 °C (Zers.). – IR (KBr): 3300 (NH), 2200 cm⁻¹ (C≡N). – ¹H-NMR (DMSO): δ = 7.10 – 7.60 ppm (aromat. H). – UV (Dioxan): λ_{max} = 475 nm (ε = 24100).

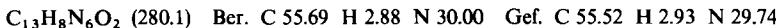
C₁₃H₉N₅ (235.2) Ber. C 66.37 H 3.86 N 29.77 Gef. C 66.20 H 4.00 N 29.49

b) 0.10 g (0.30 mmol) 4a lässt man in 1.0 ml Äthanol 30 min bei Raumtemp. stehen. Der karminrote mikrokristalline Niederschlag ist identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

1.8. *3-(4-Nitrophenylhydrazone)-1-buten-1,1,2-tricarbonitril (6b)*: 0.65 g (3.0 mmol) 1b und 0.40 g (3.1 mmol) TCNE werden in 5.0 ml DMF 30 min gerührt. Aus der tiefroten Lösung wird ein blau-

¹³⁾ Elementaranalyse unmittelbar nach Trocknen der Substanz ausgeführt.

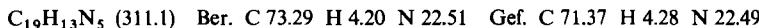
violetter Niederschlag abgesaugt, Ausb. 0.50 g (60%). Nach Anreiben in Chloroform karminrote Vierecke vom Schmp. 105 °C (Zers.). – IR (KBr): 3240 (NH), 200 cm^{-1} (C≡N). – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ = 2.65 und 2.85 (CH_3), 7.50 – 8.30 ppm (aromat. H). – UV (Dioxan): $\lambda_{\text{max}} = 462 \text{ nm}$ ($\epsilon = 18500$).



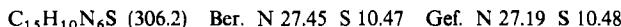
1.9. *3-(Methylphenylhydrazone)-1-buten-1,1,2-tricarbonitril* (**6c**): 0.50 g (3.9 mmol) TCNE und 0.75 g (4.0 mmol) **1c** werden 30 min in 10.0 ml DMF gerührt. Aus der dunkelroten Lösung fallen violette Nadeln aus, 0.10 g (10%). Glänzende stahlblaue Nadeln aus Benzol, Schmp. 165 °C. – IR (KBr): 2200 cm^{-1} (C≡N). – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ = 3.85 (CH_3), 7.30 – 7.70 ppm (aromat. H). – UV (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$ ($\epsilon = 9250$), 265 (8450), 485 (18500).



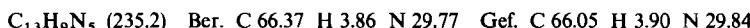
1.10. *3-(Diphenylhydrazone)-1-buten-1,1,2-tricarbonitril* (**6d**): 0.25 g (2.0 mmol) TCNE und 0.50 g (2.0 mmol) **1d** werden in 5.0 ml Aceton 20 min gerührt. Die anfangs blaugraue Farbe schlägt schnell nach rot um. Nach Abdunsten des Acetons kristallisiert man den blauschwarzen Rückstand aus Äthanol um. Ausb. 0.10 g (16%), violette Balken vom Schmp. 172 °C. – IR (KBr): 2200 cm^{-1} (C≡N). – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ = 7.10 – 7.40 ppm (aromat. H). – UV (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$ ($\epsilon = 8800$), 270 (14500), 485 (22200).



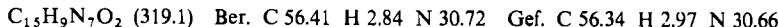
1.11. *3-(3-Methyl-2,3-dihydro-2-benzothiazolylidenhydrazone)-1-buten-1,1,2-tricarbonitril* (**6e**): 1.0 g (4.1 mmol) **1e** und 1.0 g (7.8 mmol) TCNE werden in 10.0 ml Acetonitril 5 min zum Sieden erhitzt. Das Gemisch färbt sich violett. Ausb. 1.0 g (80%) blauschwarze Nadeln aus Benzol vom Schmp. 288 °C. – IR (KBr): 2200 cm^{-1} (C≡N). – UV (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 292 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3880$), 535 (19300).



1.12. *6-Imino-3-methyl-1-phenyl-1,6-dihydro-4,5-pyridazindicarbonitril* (**7a**): 1.0 g **6a** werden in 3 ml Acetonitril 20 min bei 80 °C gehalten. Die anfangs violettrote Farbe schlägt dabei in braun um. Rostbraune Prismen vom Schmp. 108 °C, Ausb. 0.60 g. – IR (KBr): 3240 (NH), 2200 (CN), 1600, 1560, 1520 cm^{-1} (NH, C=C).

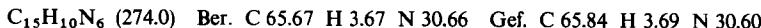


1.13. *2-[5-Amino-3-methyl-1-(4-nitrophenyl)-4-pyrazolyl]äthylen-1,1,2-tricarbonitril* (**3b**): 0.30 g (1.4 mmol) **2b** und 0.30 g (2.3 mmol) TCNE werden in 5.0 ml Äthanol 30 min gerührt. Nach 3 h saugt man den roten Niederschlag ab, Ausb. 0.30 g (68%). Nach Anreiben in Äthanol rote Balken vom Zers.-P. 165 °C (Gelbfärbung), getrocknet bei Raumtemperatur. – IR (KBr): 3320 (NH₂), 2200 cm^{-1} (C≡N).



1.14. *6-Amino-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridin-4,5-dicarbonitril* (**5a**)

a) 0.30 g (2.0 mmol) **1a** und 0.20 g (2.0 mmol) TCNE werden in 5.0 ml Äthanol 2 h gerührt. Man läßt 10 min stehen und saugt ab. Ausb. 0.20 g (64%). Gelbe Nadeln aus Chlorbenzol vom Schmp. 260 °C (Lit.⁵ 269 °C). – IR (KBr): 3340 (NH₂), 2220 cm^{-1} (C≡N). – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 100 MHz): δ = 2.60 (CH_3), 7.30 – 8.20 ppm (aromat. H). – MS: m/e = 275 (18%), 274 (100, M⁺), 273 (31), 259 (16), 246 (7), 233 (14), 206 (10).



b) Die Lösung von 0.10 g (0.30 mmol) **4a** in 2.0 ml Äthanol wird schnell zum Sieden erhitzt. Aus der braunen Mutterlauge saugt man einen gelbgrünen Niederschlag ab, der identisch mit dem Produkt nach a) ist.

c) 0.10 g (0.30 mmol) fein gepulvertes **4a** werden in einer Petrischale verteilt und 86 h bestrahlt (Philips HPR 125, Filter: Corning CS3-70). Säulenchromatographie (Hexan/Essigester = 6 : 4) liefert das mit a) identische Hauptprodukt.

d) 0.10 g (0.30 mmol) **4a** werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. gelöst und 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgedampft. Aufarbeitung wie unter c) ergibt ein mit a) identisches Hauptprodukt.

1.15. *6-Amino-3-methyl-1-(4-nitrophenyl)-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridin-4,5-dicarbonitril (5b)*: 0.32 g (1.0 mmol) **3b** wird in 25 ml Äthanol 5 min zum Sieden erhitzt. Es fallen sofort 0.32 g (100%) hellgelbe Nadeln aus, Schmp. 270 °C. – IR (KBr): 3320 (NH_2), 2200 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ = 7.70 (NH_2), 8.30 ppm (aromat. H).

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_7\text{O}_2$ (319.1) Ber. C 56.41 H 2.84 N 30.72 Gef. C 56.34 H 2.97 N 30.66

2. *Spektrophotometrische Charakterisierung von **4a***: Bei 20 °C thermostasierte Lösungen von $5 \cdot 10^{-4}$ M TCNE und $10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$ M **1a** in CH_2Cl_2 werden im Verhältnis 1 : 1 gemischt und die Absorption im Bereich 550 – 750 nm gemessen. Die erhaltenen, auf 1 cm normierten Extinktionswerte (650 nm) ergeben auf Grund der Auswertung nach *Benesi* und *Hildebrand*²⁾ bzw. *Foster, Hammick* und *Wardley*³⁾ ein Produkt $K \cdot \epsilon = 140 \pm 40$ Liter² · mol⁻² · cm⁻¹ und eine Komplexbildungskonstante K von ca. 14 ± 5 Liter · mol⁻¹.

3. *Kinetische Messungen*: Definierte Lösungen von **1a** und TCNE in CH_2Cl_2 werden in thermostasierten (20 °C) 10-cm-Küvetten im Verhältnis 1 : 1 gemischt und der zeitliche Verlauf der Absorption des CT-Komplexes **4a** registriert.

4. Modellrechnungen

4.1. *Der CT-Komplex als Zwischenprodukt der Reaktion zu **5a***: Für die im Modell 1 beschriebene Reaktionssequenz gelten die folgenden Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{d[4a]}{dt} &= K \cdot k_2[1a](t) \cdot [\text{TCNE}](t) - k_2[4a](t) - k_3[4a](t) \\ &\quad [4a](0) = 0 \end{aligned}$$

$$\frac{d[1a]}{dt} = k_2[4a](t) - K \cdot k_2[1a](t)[\text{TCNE}](t)$$

$$[1a](0) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$$

$$\frac{d[\text{TCNE}]}{dt} = \frac{d[1a]}{dt} \quad [\text{TCNE}](0) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$$

$K = k_1/k_2$ und $[X](t)$ = Konzentration von X zur Zeit t.

Integration der dritten Differentialgleichung ergibt

$$[\text{TCNE}](t) = [1a](t) - [1a](0) + [\text{TCNE}](0),$$

so daß das Modell lediglich zwei Differentialgleichungen aufweist.

Da im Experiment zu verschiedenen Zeiten t_i ($i = 1, \dots, n$) die optische Dichte des CT-Komplexes gemessen wird,

$$E(t) = 4a(t) \cdot \epsilon \cdot d, \text{ wobei } d = 10 \text{ cm},$$

ist das berechnete Modell durch Variation der Parameter K , k_2 , k_3 und ϵ mit dem Verlauf der gemessenen optischen Dichte in Übereinstimmung zu bringen.

Die Einstellung des Gleichgewichts **1a** + TCNE \rightleftharpoons **4a** läßt sich mit konventionellen spektrophotometrischen Methoden nicht verfolgen; für die Komplexbildung stehen somit keine experimentellen Daten zur Verfügung. Eine Angleichung des berechneten Modells an einen experimentell erfaßten Absorptionsverlauf in der Anfangsphase der Reaktion und eine damit verbundene Bestimmung des Parameters k_2 ist deshalb unmöglich. Für alle Berechnungen wird $k_2 = 1$ festgehalten.

Das Modell 1 wird nach der bereits beschriebenen numerischen Methode⁷⁾ mit dem Verlauf der optischen Dichte von **4a** in Übereinstimmung gebracht und ergibt für die verbleibenden Parameter die Werte: $K = 8.81 \text{ Liter} \cdot \text{mol}^{-1}$, $k_3 = 3.54 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\epsilon = 18.23 \text{ Liter} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

4.2. Der CT-Komplex als Nebenprodukt der Reaktion zu **5a:** Da die Produktbildung experimentell nicht erfaßt wird (vgl. 4.1, Modell 1), interessieren uns für das berechnete Modell 2 lediglich die bis zu **3a** führenden Reaktionen der in Modell 2 wiedergegebenen Sequenz.

Die entsprechenden Differentialgleichungen lauten:

$$\begin{aligned} \frac{d[4a]}{dt} &= R1 - R2 & [4a](0) &= 0 \\ \frac{d[1a]}{dt} &= R2 - R1 + R5 - R4 & [1a](0) &= 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1} \\ \frac{d[2a]}{dt} &= R4 - R5 - R6 & [2a](0) &= 0 \\ \frac{d[TCNE]}{dt} &= R2 - R1 - R6 & [TCNE](0) &= 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1} \end{aligned}$$

wobei gilt:

$$\begin{aligned} R1 &= K \cdot k_2 \cdot [1a](t) \cdot [TCNE](t) & R2 &= k_2 \cdot [4a](t) \\ R4 &= K' \cdot k_5 [1a](t) & R5 &= k_5 \cdot [2a](t) \\ R6 &= k_6 \cdot [2a](t) \cdot [TCNE](t) & K &= k_1/k_2 \text{ und } K' = k_4/k_5. \end{aligned}$$

Aus obigen Gleichungen folgt

$$\frac{d[2a]}{dt} = \frac{d[TCNE]}{dt} - \frac{d[1a]}{dt}$$

Durch Integration erhalten wir

$$[2a](t) = [TCNE](t) - [TCNE](0) - [1a](t) + [1a](0)$$

Einsetzen in die obigen Differentialgleichungen ergibt

$$\begin{aligned} \frac{d[4a]}{dt} &= K \cdot k_2 [1a](t) \cdot [TCNE](t) - k_2 [4a](t) \\ \frac{d[1a]}{dt} &= k_2 [4a](t) - K \cdot k_2 [1a](t) \cdot [TCNE](t) + k_5 ([TCNE](t) - [TCNE](0) \\ &\quad - [1a](t) + [1a](0)) - K' \cdot k_5 [1a](t) \\ \frac{d[TCNE]}{dt} &= k_2 [4a](t) - K \cdot k_2 [1a](t) \cdot [TCNE](t) - k_6 [TCNE](t) \cdot ([TCNE](t) \\ &\quad - [TCNE](0) - [1a](t) + [1a](0)) \end{aligned}$$

Auch Modell 2 kann mit dem experimentell gemessenen Verlauf der Absorption von **4a** zur Übereinstimmung gebracht werden. Die berechneten Werte der experimentell nicht bestimmbarer Parameter sind:

$$\begin{aligned} K &= 17.4 \text{ Liter} \cdot \text{mol}^{-1} & k_5 &= 0.975 \text{ s}^{-1} & \epsilon &= 10.25 \text{ Liter} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ K' &= 1.03 \cdot 10^{-2} & k_6 &= 0.236 \text{ Liter} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

[441/75]