

Zur Kenntnis der 1,4-Dihydro-3,5-pyridindicarbaldehyde

Franz Wille* und Walter Schwab

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 31. Mai 1976

Derivate des 1,4-Dihydro-3,5-pyridindicarbaldehyds (z. B. 2–4) erhält man durch Umsetzen des 4*H*-Pyrans 1 mit Ammoniumacetat, Harnstoff, Cyanamid und Thioharnstoff. Die chemischen Eigenschaften werden an Hand von NMR-, IR- und Massenspektren diskutiert.

Synthesis and Properties of 1,4-Dihydro-3,5-pyridinedicarbaldehydes

Derivatives of 1,4-dihydro-3,5-pyridinedicarbaldehydes (e. g. 2–4) are synthesized by treating the 4*H*-pyrane 1 with ammoniumacetate, urea, cyanamide, and thiourea. Chemical properties are discussed by n.m.r., i.r., and mass spectra.

In den letzten Jahren standen die resonanzstabilisierten 3,5-substituierten 1,2,6-unsubstituierten Dihydropyridine, die als Modellverbindungen für das Coenzym NADH dienen, zunehmend im Mittelpunkt des Interesses^{1, 2, 3)}. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Darstellung und Eigenschaften der bisher unbekanntenen 3,5-diformyl-substituierten 1,4-Dihydropyridine.

A. Darstellung und Reaktionen

Setzt man den aus Propargylaldehyd leicht zugänglichen 4-Ethynyl-4*H*-pyran-3,5-dicarbaldehyd (1)⁴⁾ mit Harnstoff oder Thioharnstoff in ethanolischer Salzsäure um, so erhält man in guter Ausbeute die entsprechenden 1,4-Dihydropyridin-1-carboxamid- bzw. -1-thiocarboxamid-Derivate 2 bzw. 3. 2 entsteht aus 1 auch mit Cyanamid unter gleichen Reaktionsbedingungen.

Überraschenderweise konnten mit Guanidinsalzen entsprechende Verbindungen nicht erhalten werden.

Mit 2*N* NaOH entsteht aus 2 bzw. 3 eine gelbgrün fluoreszierende Lösung, aus der sich beim Einengen tiefrote, an der Oberfläche grün fluoreszierende Blättchen des Natriumsalzes 5 abscheiden.

Die Alkalisalze anderer 3,5-substituierter 1,4-Dihydropyridine, wie z. B. von 6 und 7, konnten nur unter extremeren Bedingungen, z. B. mit Kalium-*tert*-butylat in DMSO bzw. Kalium-methylsulfat in DMSO, erhalten werden^{1, 2)}.

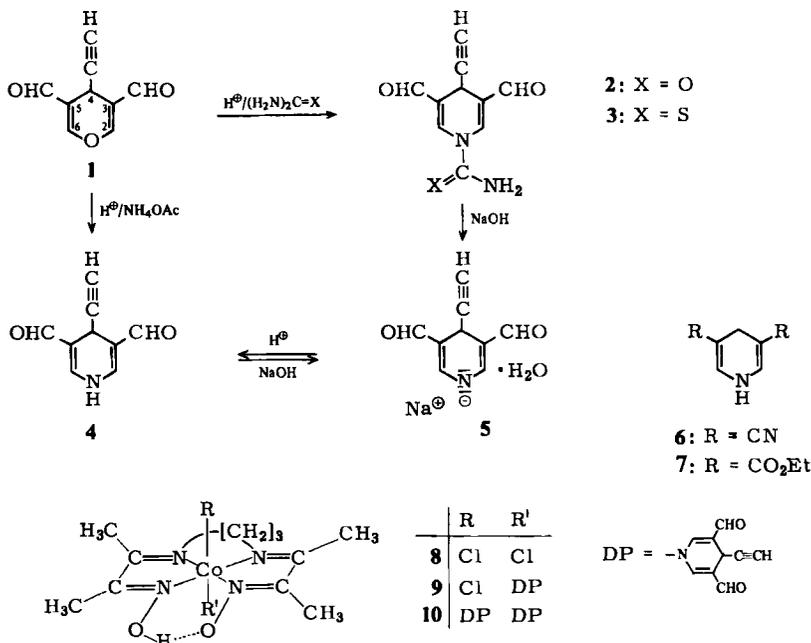
¹⁾ U. Eisner und J. Kuthan, Chem. Rev. 72, 1 (1972).

²⁾ P. Brignell, U. Eisner und P. G. Farrell, J. Chem. Soc. B 1966, 1083.

³⁾ T. Chennat und U. Eisner, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1975, 926.

⁴⁾ F. Wille und L. Saffer, Liebigs Ann. Chem. 568, 34 (1950).

Die alkalischen Lösungen des Salzes **5** zersetzen sich beim Aufbewahren. Als Zersetzungsprodukt war nur Ameisensäure nachweisbar. Der Dichloro-bis(imino-oximato)-Komplex **8**^{5,6)}, der mit Cyanid- und Azid-Ionen entsprechende Cyano- und Azidokomplexe bildet, setzt sich mit dem Dihydropyridin-Anion **5** zum Monochloro-dihydropyridinato-Komplex **9** um. Dagegen mißlang die Umsetzung von **9** mit **5** in Gegenwart von Silber-Ionen zum Bis(dihydropyridinato)-Komplex **10**.



Säuert man die konzentrierte Lösung von **5** mit Kohlendioxid oder Essigsäure an, so scheidet sich 4-Ethynyl-1,4-dihydro-3,5-pyridin-2-carbaldehyd (**4**) ab, das man auch direkt aus **1** durch Umsetzung mit Formamid oder Ammoniumsalzen in saurer Lösung erhält. **4** bildet mit Hydrazinhydrat bzw. *p*-Nitrophenylhydrazin kristallisierte Hydrazone. Demgegenüber entsteht aus dem Pyran **1** nur mit *p*-Nitrophenylhydrazin unter gleichen Bedingungen ein entsprechendes Hydrazone, während mit Hydrazinhydrat das gut kristallisierte 3,3-Di(4-pyrazolyl)-1-propin (**11**) erhalten wird.

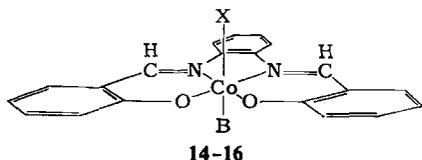
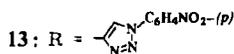
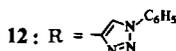
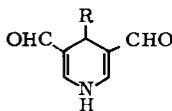
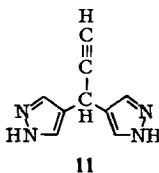
Mit Phenylazid bzw. *p*-Nitrophenylazid und **4** entstehen die Phenyltriazol- bzw. *p*-Nitrophenyltriazol-Derivate **12** bzw. **13**. Keine Umsetzung erhielten wir mit Tosylazid, Trimethylsilylazid und Diazomethan.

Aus **4** und dem in jüngster Zeit erfolgreich zur Synthese von Triazolinen aus Acetylenverbindungen verwendeten Metallkomplex $\text{N}_3\text{Co}(\text{Salphen})\text{P}(\text{Ph})_3$ (**14**) wird nicht der erwartete Triazolkomplex **15**, sondern – unter Abspaltung von Triphenylphosphin – der Dihydropyridin-azido-Komplex **16** gebildet⁷⁾.

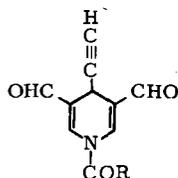
⁵⁾ G. N. Schrauzer, J. W. Sibert und R. J. Windgassen, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6681 (1968).

⁶⁾ E. Uhlig und M. Friedrich, Z. Anorg. Allg. Chem. **343**, 299 (1966).

⁷⁾ W. Beck und T. Kemmerich, Veröffentlichung in Vorbereitung. T. Kemmerich, Dissertation, Univ. München 1975.



| | X | B |
|-----------|----------------|------------------|
| 14 | N ₃ | PPh ₃ |
| 15 | | PPh ₃ |
| 16 | N ₃ | |



In alkalischer Lösung kann **4** mit Benzoylchlorid bzw. Acetylchlorid am Stickstoff zu **17** bzw. **18** substituiert werden. Setzt man **17** bzw. **18** in absol. Alkohol unter Rückfluß mit Anilin um, so erhält man in guter Ausbeute Benzanilid bzw. Acetanilid.

Auch von **2** und **3** lassen sich mit *tert*-Butylamin die Reste am Stickstoff abspalten. Man isoliert *tert*-Butylharnstoff bzw. -thioharnstoff und **4**.

Ähnliche Übertragungsreaktionen sind von *Staab*⁸⁻¹¹⁾ bei entsprechenden *N*-substituierten Imidazolen, Pyrazolen, Triazolen und Tetrazolen beobachtet worden. In Übereinstimmung mit diesen Untersuchungen sind die Carbonylschwingungen der Acetyl- bzw. Benzoylsubstituenten in **17** bzw. **18** und die Amid-I-Bande von **2** im IR-Spektrum zu höheren Wellenzahlen verschoben¹²⁻¹⁴⁾.

Von uns durchgeführte CNDO/S-Rechnungen bestätigen den stark elektrophilen Charakter des Kohlenstoffatoms der Substituenten -CONH₂ bzw. -CSNH₂ in den

⁸⁾ H. A. *Staab*, *Angew. Chem.* **74**, 407 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 351 (1962).

⁹⁾ H. A. *Staab*, *Liebigs Ann. Chem.* **609**, 83 (1957).

¹⁰⁾ H. A. *Staab*, *Liebigs Ann. Chem.* **612**, 187 (1958).

¹¹⁾ H. A. *Staab*, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 4. Aufl., S. 279, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966.

¹²⁾ Vgl. Tab. 2.

¹³⁾ S. K. *Freeman*, *Interpretative Spectroscopy*, Reinhold Publishing Corporation, New York 1965.

¹⁴⁾ H. *Volkman*, *Handbuch der Infrarot Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1972.

Verbindungen **2** bzw. **3** und sinngemäß auch für **17** und **18**¹⁵⁾. In der Literatur über 1,4-Dihydropyridine werden einige Desacetylierungen durch Reduktion¹⁶⁾ oder Thermolyse^{17, 18)} beschrieben. Nur von 1-Benzoyl-4-(3-indolyl)-1,4-dihydropyridin läßt sich durch Erhitzen mit Dibenzylamin in schlechten Ausbeuten – unter Oxidation zur Pyridinverbindung – der Benzoylrest abspalten¹⁹⁾.

Die Oxidation des Dihydropyridins **4** zum entsprechenden Pyridinderivat mit in der Dihydropyridin-Chemie häufig verwendeten Oxidationsmitteln¹⁾ ist bis jetzt nicht gelungen.

B. Spektroskopische Untersuchungen

Im NMR-Spektrum von **4** (Tab. 1) tritt das Signal der 2-/6-Protonen in reinem [D₆]-DMSO als Dublett auf. Gibt man zur Meßlösung etwas Wasser oder Pyridin, so verschwindet die Aufspaltung, und man erhält ein verbreitertes Singulett.

In den Spektren der Thioverbindung **3** und des Benzoylierungsprodukts **17** beobachtet man eine Tieffeldverschiebung der 2-/6- und CHO-Protonensignale.

Die UV-Spektren der beschriebenen Verbindungen und die Modellrechnungen werden im Rahmen einer gesonderten Arbeit¹⁵⁾ ausführlich diskutiert.

Tab. 1. NMR-Spektren in [D₆]DMSO von 1,4-Dihydro-3,5-pyridindicarbaldehyden. τ-Werte (TMS interner Standard)

| Substanz | 1-H | 2-/6-H | CHO | 4-H | ≡CH | Sonstige |
|-----------------------|------|-------------------------|--------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|
| 1 | — | 2.13 s | 0.36 s | 5.70 (d, J = 2 Hz) | 7.50 (d, J = 2 Hz) | — |
| 2 | — | 2.56 s | 0.70 s | 5.70 (d, J = 2.2 Hz) | 7.50 (d, J = 2.2 Hz) | −0.1 (m, NH) |
| 3 | — | 1.50 s | 0.40 s | 5.70 (d, J = 2.4 Hz) | 7.10 (d, J = 2.4 Hz) | +0.1 (m, NH) |
| 4 | −0.1 | 2.53 (d, J = 5.2 Hz) | 0.56 s | 5.56 (d, J = 2.5 Hz) | 7.20 (d, J = 2.5 Hz) | — |
| 5^{a)} | — | 2.60 s | 0.90 s | 5.40 (d, J = 2.0 Hz) | 7.70 (d, J = 2.0 Hz) | — |
| 12 | −0.2 | 2.20 (d, J = 2.0 Hz) | 0.70 s | 4.90 s | 1.50 ^{b)} s | 2.5 (m, Ph) |
| 13 | −0.1 | 2.43 (d, J = 5.1 Hz) | 0.55 s | 4.83 s | 1.35 ^{b)} s | 1.85 (AB, Ph, J = 13 Hz) |
| 17 | — | 1.90 s | 0.40 s | 5.58 (d, J = 2.0 Hz) | 7.05 (d, J = 2.0 Hz) | 2.3 (m, Ph) |
| 18 | — | 2.60 s | 2.70 s | 5.70 (d, J = 2.2 Hz) | 7.30 (d, J = 2.2 Hz) | 6.3 (s, CH ₃) |

^{a)} In CD₃OD.

^{b)} Triazol-H.

¹⁵⁾ F. Wille, W. Schwab und J. Kroner, in Vorbereitung.

¹⁶⁾ R. E. Lyle und D. A. Nelson, J. Org. Chem. **28**, 169 (1963).

¹⁷⁾ W. von E. Doering und W. E. McEwen, J. Am. Chem. Soc. **73**, 2104 (1951).

¹⁸⁾ E. Ghigi, Gazz. Chim. Ital. **76**, 352 (1946).

¹⁹⁾ D. Beck und K. Schenker, Helv. Chim. Acta **51**, 260 (1968).

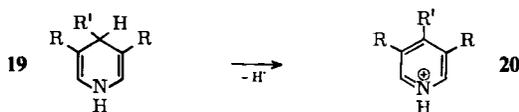
Tab. 2. IR-Spektren (KBr) der 1,4-Dihydro-3,5-pyridindicarbaldehyde

| Substanz | $\nu\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ | νCHO | $\nu\text{N}-\text{H}$ | $\nu\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{X}$ mit $\text{X} = \text{O}, \text{N}$ | Sonstige |
|---|--------------------------------------|-----------------|------------------------|--|--|
| 1 | 3260 s | 2860 m, 2840 m | — | 1685 s, 1668 s, 1602 s | — |
| 2 | 3295 s | 2854 m, 2845 m | 3315 m, 3150 m | 1673 s, 1663 s, 1648 s, 1590 s | 1736 s, Amid I |
| 3 | 3288 s | 2840 m | 3300 m, 3108 m | 1665 s, 1650 s, 1625 s, 1590 s | 1430 s, Thioamid I 1225 s, Thioamid II |
| 4 | 3258 s | 2830 m | 3280 m, 3180 w | 1670 s, 1654 s, 1631 s, 1593 s | 1486 sb, C—N cycl. konjugiert |
| 5 | 3296 s | 2818 m | — | 1672 m, 1655 m, 1637 s, 1595 s | 3578 m, H ₂ O-Krist. 1488 sb + 1476 sb C—N-cycl. konjugiert |
| 17 | 3250 s | 2860 m | — | 1686 s, 1665 s, 1610 s, 1595 s | 1708 s, COPh |
| 18 | 3292 s | 2820 m | — | 1671 s, 1668 s, 1612 s, 1592 s | 1723 s, COCH ₃ |
| 3,5-Pyridindicarbaldehyd ²⁰⁾ | 2865 m | 2865 m | — | 1700 s, 1685 s, 1590 s, 1530 s | — |

s = strong; m = medium; w = weak; b = broad.

In den Infrarotspektren (Tab. 2) der 1,4-Dihydro-3,5-pyridindicarbaldehyde finden sich charakteristische Signalgruppen im Bereich 3500–3200, 2800 und 1750–1550 cm^{-1} . Die Carbonylschwingungen sind infolge der verstärkten Konjugation – im Vergleich zum 3,5-Pyridindicarbaldehyd²⁰⁾ abgesenkt. Die Thioverbindung **3** liegt auf Grund ihres IR-Spektrums in der Thioketonstruktur $-\text{C}(=\text{S})\text{NH}_2$ und nicht in der Imidothiolstruktur $-\text{C}(=\text{NH})\text{SH}$ vor²¹⁾.

Die Massenspektren (70 eV) des Dihydropyridins **4** (Tab. 3) und des Pyrans **1** zeigen ein ähnliches Fragmentierungsmuster. Obwohl **1** und **4** terminale Acetylene sind, hat der M^+ -Peak bei $m/e = 162$ bzw. 161 bei beiden Verbindungen die größte Intensität, während das $(\text{M}^+ - 1)$ -Signal vernachlässigbar klein ist²²⁾. Die für viele 1,4-Dihydropyridine charakteristische Wasserstoffabspaltung unter Aromatisierung zum Pyridinium-Ion gemäß dem Übergang von **19** zu **20** wird also für das Dihydropyridin **4** nicht beobachtet (vgl. Tab. 3)^{1, 23)}.



Stattdessen werden beide Verbindungen – wie Aldehyde²²⁾ – unter Abspaltung der Formylsubstituenten, $-\text{CO}$ ($m/e = 28$) bzw. $-\text{HCO}$ ($m/e = 29$), fragmentiert. Die Signale $m/e = 78$ bzw. 77 im Spektrum von **1** und $m/e = 79, 78$ und 77 im Spektrum von **4** sind unter Ringspaltung und Abtrennung einer $(\text{C}=\text{X})\text{H}_n$ -Einheit mit $\text{X} = \text{O}, \text{N}$ und $n = 0, 1, 2$ entstanden. Der weitere Abbau der Moleküle erfolgt unter Fragmentierung der Ethinyleinheit (Signalgruppe bei $m/e = 53$ bis 50).

Tab. 3. Massenspektren (m/e -Werte) des 4H-Pyrans **1** und des 1,4-Dihydro-3,5-pyridindicarbaldehyds **4**

| | | | | | |
|----------|------------------|----------|----------|------------|----------------|
| 1 | $\text{M}^+ 162$ | 134, 133 | 106, 105 | 78, 77 | 53, 52, 51, 50 |
| 4 | $\text{M}^+ 161$ | 133, 132 | 105, 104 | 79, 78, 77 | 53, 52, 51, 50 |

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian A-60; TMS interner Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrograph, Modell 325. – Massenspektren: AEI 902. Schmelzpunkte: unkorrigiert.

4-Ethynyl-4H-pyran-3,5-dicarbaldehyd (**1**): 5.40 g (100 mmol) destilliertes Propinal werden unter Eis/Kochsalzkühlung bei -10°C mit 1 mmol Piperidinsalz (Acetat, Benzoat, Adipinat, Oxalat etc.) oder Triphenylphosphin versetzt und in verschlossener Apparatur sich selbst überlassen, bis – nach etwa 10–15 h – eine braune feste Masse entstanden ist. Man nimmt in wenig Essigester auf, filtriert und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab, bis die Kristallabscheidung beginnt. Nach Stehenlassen im Kühlschrank erhält man 1.8–2.0 g Rohprodukt. Aus der Mutterlauge

²⁰⁾ G. Queguiner und P. Pastour, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 4117.

²¹⁾ W. Walter, H. W. Lücke und J. Voß, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 1808.

²²⁾ J. Seibl, Massenspektrometrie, 2. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1974.

²³⁾ B. J. S. Wang und E. R. Thornton, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1216 (1968).

lassen sich weitere 0.8–1.0 g erhalten. Nach Kristallisation aus Chloroform oder nach Vakuumsublimation erhält man farblose Nadeln, Schmp. 126°C, Ausb. 50–60%.

$C_9H_6O_3$ (162.1) Ber. C 66.67 H 3.73 Gef. C 66.73 H 3.75

4-Ethynyl-3,5-diformyl-1,4-dihydro-1-pyridincarboxamid (2) bzw. -thiocarboxamid (3): 1.62 g (1 mmol) und 0.66 g Harnstoff (11 mmol) bzw. 0.70 g (11 mmol) Thioharnstoff werden in 20 ml Ethanol und 10 ml konz. Salzsäure 90 min unter Rückfluß erhitzt. Die nach dem Abkühlen erhaltenen Kristalle werden aus Pyridin/Ethanol kristallisiert. Ausb. 1.3–1.5 g (60–70%). Die farblosen Nadeln von 2 bzw. die langen gelben Nadeln von 3 zersetzen sich – ohne zu schmelzen – oberhalb 230°C. Beide Dihydropyridine sind in dipolar aprotischen Lösungsmitteln wie DMF, DMSO und HMPT sowie in Pyridin und in verdünnten Laugen gut löslich.

Die Darstellung von 2 aus Cyanamid erfolgt entsprechend.

2: $C_{10}H_8N_2O_3$ (204.2) Ber. C 58.82 H 3.95 N 13.72 Gef. C 58.66 H 4.30 N 13.36

3: $C_{10}H_8N_2O_2S$ (220.3) Ber. C 54.52 H 3.66 N 12.72 Gef. C 54.34 H 3.69 N 12.90

Dioxim von 2: 0.31 g (1.5 mmol) 2 und 0.35 g (6.08 mmol) Hydroxylammoniumchlorid werden in 25 ml Wasser und 10 ml Ethanol in der Wärme gelöst. Nach Filtrieren scheiden sich beim Abkühlen nahezu quantitativ die fast analysenreinen farblosen Nadeln des Dioxims ab. Schmp. 232°C (aus wenig Pyridin/Ethanol).

1H -NMR ($[D_6]DMSO$): $\tau = -1.0$ (s, NOH), 2.15 (s, HC=N), 2.60 (s, HC=C), 5.45 (d, $J = 2.0$ Hz, HC), 7.20 (d, $J = 2.0$ Hz, HC \equiv C).

$C_{10}H_{10}N_4O_3$ (234.2) Ber. C 51.28 H 4.30 N 23.92 Gef. C 51.05 H 4.65 N 24.35

Bis(4-nitrophenylhydrazon) von 2: 0.51 g (2.5 mmol) 2, in 5 ml Wasser suspendiert, werden mit einer filtrierten Lösung von 1.14 g (7.50 mmol) 4-Nitrophenylhydrazin in 8 ml 2 N HCl versetzt, wobei sich sofort ein dicker roter Niederschlag abscheidet. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemp. wird filtriert, mit 2 N HCl und dann mit Wasser gewaschen. Ausb. 0.97 g (80%) intensiv rote Kristalle (aus Pyridin). Allmähliche Zers. bei Temp. über 250°C.

$C_{22}H_{18}N_8O_5$ (474.4) Ber. C 55.70 H 3.82 N 23.61 Gef. C 55.97 H 3.77 N 23.47

4-Ethynyl-1,4-dihydro-3,5-pyridindicarbaldehyd, Natriumsalz (5): 1.02 g (5 mmol) 2 und 0.60 g (15 mmol) Ätznatron werden in 15 ml Wasser unter Rühren gelöst. Die filtrierte, gelbgrün fluoreszierende Lösung wird unter 40°C i. Vak. langsam eingengt. Man erhält 1.71 g (85%) tiefrote Blättchen. Zers. über 200°C.

$NaC_9H_6NO_2 \cdot H_2O$ (201.2) Ber. C 54.18 H 4.01 N 6.96 Gef. C 53.82 H 4.14 N 7.01

4-Ethynyl-1,4-dihydro-3,5-pyridindicarbaldehyd (4)

a) Aus 5: Man säuert die filtrierte, grün fluoreszierende Lösung von 1.01 g (5 mmol) 5 in 10 ml Wasser mit Eisessig oder Kohlensäure an, wobei sich die Kristalle von 4 fast quantitativ als glänzende feine farblose Nadeln abscheiden. Nach Umlösen aus Pyridin/Ethanol Schmp. 245°C (Zers.).

$C_9H_7NO_2$ (161.2) Ber. C 67.07 H 4.38 N 8.69 Gef. C 67.08 H 4.37 N 8.51

b) Aus 1: 1.62 g (10 mmol) 1 und 5 g Ammoniumacetat werden in 20 ml Ethanol/Eisessig (1:1) bei 60°C stehengelassen. Nach 2 h wird warm filtriert. Im Kühlschrank scheidet sich weiteres 4 ab. Ausb. 0.60–0.70 g (37–43%).

[1,3-Bis(1-methylacetylidenamino)propandioximato-N,N',N'',N''']chloro(4-ethynyl-3,5-diformyl-1,4-dihydropyridinato)kobalt(III) (9): 0.556 g (1.5 mmol) des Dichloro-Komplexes **8**^{5,6} und 0.44 g (2 mmol) des Natriumsalzes **5** werden in 100 ml Ethanol 30 min unter Rückfluß gekocht.

Die anfangs gelbgrüne, fluoreszierende Lösung verfärbt sich dabei rötlich, und es scheiden sich rote Kristalle ab, die nach 3 h im Kühlschrank abfiltriert und mit viel Chloroform – zur Entfernung von **8** – gewaschen werden. Zur Reinigung wird in kleinen Portionen in Ethanol/Wasser aufgenommen, filtriert und mit Ether gefällt. Ausb. 0.61 g (81%), Schmp. 220°C (Zers.).

$C_{20}H_{25}ClCoN_3O_4$ (493.8) Ber. C 48.64 H 5.10 N 14.18 Gef. C 48.43 H 5.05 N 14.27

Hydrazone von **4**

a) Eine Suspension von 0.20 g (1.25 mmol) **4** und 0.50 g Hydrazinhydrat in 5 ml Methanol wird 3 h bei Raumtemp. gerührt, wobei zwischenzeitlich Lösung eintritt. Die abgeschiedenen gelben Kristalle werden aus Ethanol/Wasser umgelöst. Schmp. 203°C (unter Schäumen). – 1H -NMR: ($[D_6]$ DMSO): $\tau = 0.2$ (m, HN, Dihydropyridin), 2.20 (d, $J = 7$ Hz, HC=C), 3.60 (s, HC=N), 5.46 (d, $J = 2.2$ Hz, HC), 7.50 (d, $J = 2.2$ Hz, HC \equiv C), 1.7 (m, NH).

$C_9H_{11}N_5$ (189.1) Ber. C 57.15 H 5.86 N 37.03 Gef. C 56.54 H 5.81 N 37.36

b) Eine Suspension von 0.24 g (1.5 mmol) **4** in 5 ml Wasser und eine filtrierte Lösung von 0.23 g (2 mmol) *p*-Nitrophenylhydrazin in 5 ml 2 N HCl werden vereinigt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die rotvioioletten Nadeln werden aus Pyridin/Ethanol kristallisiert. Ohne Schmp. – 1H -NMR: ($[D_6]$ DMSO): $\tau = 0.3$ (m, HN, Dihydropyridin), 2.20 (d, $J = 5$ Hz, HC=C), 2.70 (s, HC=N), 5.30 (d, $J = 2.2$ Hz, HC), 7.25 (d, $J = 2.2$ Hz, HC \equiv C), 0.7 (m, HN), 2.40 (AB, Phenyl).

$C_{21}H_{17}N_7O_4$ (431.4) Ber. C 58.47 H 3.97 N 22.73 Gef. C 57.91 H 4.45 N 22.83

3,3-Di(4-pyrazolyl)-1-propin (**11**): 1.62 g (10 mmol) **1** in 100 ml Ethanol werden bei 10°C unter Rühren mit 1.50 g (30 mmol) Hydrazinhydrat versetzt. Nach 10 min wird das Lösungsmittel i. Vak. bei Temp. unter 50°C abgezogen und der trockene gelbe Rückstand aus Wasser kristallisiert. 1.48 g (86%) farblose Nadeln. Schmp. 187°C.

$C_9H_8N_4$ (172.2) Ber. C 62.77 H 4.68 N 32.54 Gef. C 62.39 H 4.64 N 32.39

4-(1-Phenyl-4-triazolyl)-1,4-dihydro-3,5-pyridindicarbaldehyd (**12**): 0.24 g (1.5 mmol) **4** werden in 3 ml Pyridin mit 0.18 g (1.5 mmol) Phenylazid unter Rückfluß umgesetzt. Man beobachtet im IR-Spektrum das Verschwinden der Azidbande nach ca. 17 h. Danach wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Ethanol kristallisiert. 0.35 g (81%) blaßgelbe Nadeln, Schmp. 248°C. – IR (KBr): $\nu N-H$ 3222 (w) und 3142 (m), νCHO 2852 (w), $\nu O=C-C=C-N$ 1648 (sb), 1622 (m), 1593 (m), ν Phenyl 1500 cm^{-1} (sb)

$C_{15}H_{12}N_4O_2$ (280.3) Ber. C 64.28 H 4.32 N 19.99 Gef. C 64.23 H 4.26 N 20.15

4-[1-(4-Nitrophenyl)-4-triazolyl]-1,4-dihydro-3,5-pyridindicarbaldehyd (**13**): Darstellung aus **4** und *p*-Nitrophenylazid wie vorstehend. Gelbe Nadeln (80%), Schmp. 200°C (Zers.).

$C_{15}H_{11}N_5O_4$ (325.3) Ber. C 55.39 H 3.41 N 21.53 Gef. C 55.60 H 3.71 N 21.35

Azido[N,N'-bis(2-oxidobenzyliden-o-phenylendiamin-N,N',O,O')-(4-ethinyl-1,4-dihydro-3,5-pyridindicarbaldehyd)kobalt (**16**): 1.36 g (2.0 mmol) des Komplexes **14** und 0.48 g (3 mmol) **4** werden 30 min in 50 ml Chloroform unter Rückfluß gekocht. Vom überschüssigen **4** und etwas Zersetzungsprodukt wird nach Abkühlen abfiltriert und das Filtrat langsam in ca. 1000 ml niedrigsiedenden Petrolether getropft, wobei sich die braunen Kristalle von **16** abscheiden. Man filtriert durch ein G3-Filter, wäscht mit viel Ether und erhält nach Trocknen i. Hochvak. ein braunschwarzes glänzendes Pulver. Ohne Schmp. Ausb. 0.77 g (67%). – IR (KBr): **14**: νN_3 2107 cm^{-1} (s). **16**: νN_3 2115 (s), $\nu C\equiv C-H$ 3285 cm^{-1} (s).

$C_{29}H_{20}CoN_6O_4$ (575.5) Ber. C 60.53 H 3.50 N 14.60 Gef. C 61.20 H 3.90 N 15.11

1-Benzoyl- bzw. 1-Acetyl-4-ethinyl-1,4-dihydro-3,5-pyridindicarbaldehyd (17 bzw. 18): 0.48 g (3 mmol) **4** in 10 ml 1 N KOH werden unter Rühren tropfenweise mit Acetyl- bzw. Benzoylchlorid versetzt, bis die Lösung sauer reagiert. Dann werden 2 ml 1 N KOH zugegeben und erneut mit Acetyl- bzw. Benzoylchlorid bis zur sauren Reaktion versetzt. Der Vorgang wird 3 mal wiederholt. Es scheiden sich braune Kristalle ab, die aus Ethanol kristallisiert werden.

17: 0.48 g (60%) farblose Kristalle, Schmp. 167–168°C (Zers.).

$C_{16}H_{11}NO_3$ (265.3) Ber. C 72.45 H 4.18 N 5.28 Gef. C 72.23 H 4.39 N 4.96

18: 0.05 g (7.5%) gelbbraune Kristalle, ab 200°C Zers.

$C_{11}H_9NO_3$ (203.2) Ber. C 65.02 H 4.46 N 6.89 Gef. C 65.63 H 4.78 N 7.33

[254/76]