

Synthese und Fluoreszenzeigenschaften von cyansubstituierten 2-Aminopyridinen

Synthesen mit Nitrilen, 61. Mitt.

Gerald Koitz, Walter Fabian, Hans-Werner Schmidt und Hans Junek*

Institut für Organische Chemie, Abteilung für Organische Chemie I,
Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 17. Dezember 1980. Angenommen 8. Januar 1981)

*Syntheses with Nitriles, LXI. Synthesis and Fluorescence of Cyano-substituted
2-Aminopyridines*

The synthesis of several 2-aminopyridines is described. The reaction of tetracyanoethylene with 3-imino-propane-carbonitrile gives 2-amino-3,4,5-tricyano-pyridines with alkyl and aryl-substituents, resp., in position 6. Nucleophilic substitution of 2-amino-6-chloro-3,5-dicyanopyridines and 2-amino-6-chloro-3,4,5-tricyano-pyridines with phenolates leads to a variety of pyridines. Spectroscopical data of absorption and fluorescence are presented and the influence of the cyano groups is discussed. The results are in good agreement with quantum chemical calculations (PPP).

(Keywords: 3,5-Dicyanopyridines; 3,4,5-Tricyanopyridines)

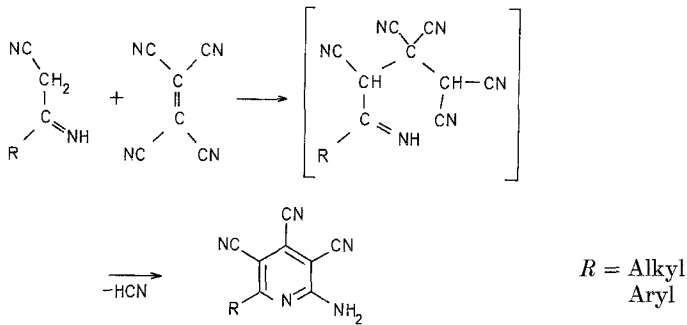
Einleitung

Wie wir vor kurzem berichteten¹, besitzen 2-Amino-6-alkyl-, bzw. -aryl-3,4,5-tricyano-pyridine bemerkenswerte Fluoreszenzeigenschaften im Sinne von optischen Aufhellern. Zur Synthese dieser Verbindungen wird die Reaktion von Tetracyanethylen mit 3-Iminopropannitrilen verwendet, wobei primär eine *Michael*-Addition angenommen wird, wonach HCN-Eliminierung und Cyclisierung zu den hochsubstituierten Pyridinen führt (Schema 1). In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß der Substituenten in solchen Pyridinen auf das Absorptions-

* Herrn Univ.-Prof. Dr. A. Holasek zum 60. Geburtstag gewidmet.

und Emissionsspektrum bei Variation von *R*, Substitution der Amino-Gruppe, sowie in bezug auf die Nitrilgruppen und deren Ersatz durch H, Alkyl- oder Arylreste bzw. Carboxylfunktionen untersucht. Dazu wurden die Verbindungen **1**, **2**, **3**, und **4** ausgewählt.

Schema 1

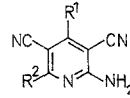
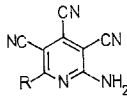


Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

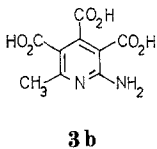
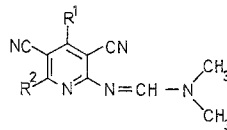
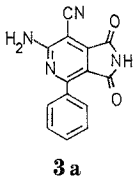
1 a—c und **2 m** wurden von *Middleton* et al.^{2,3} beschrieben. Danach ist **1 a** über das aus Tetracyanethylen und Pyridin hergestellte Pyridinium-1,1,2,3,3-pentacyanopropenid zugänglich; **1 b** und **c** werden aus **1 a** durch Umsetzung mit den entsprechenden Aminen erhalten. Durch Umsetzung von **1 a** mit den entsprechenden Natriumphenolaten gelangt man in guten Ausbeuten zu den 2-Amino-6-aryloxy-3,4,5-tricyanopyridinen **1 d—f**. **1 g** erhält man aus 3-Imino-3-(4-methoxyphenyl)propannitril mit Tetracyanethylen. Die 3,5-Dicyanopyridine **2 a—l** können aus den nach *Schmidt* und *Junek*⁴ leicht zugänglichen 2-Amino-6-chloro-3,5-dicyanopyridinen mittels der entsprechenden Phenolate erhalten werden. Hydrolyse des 2-Amino-6-phenyl-3,4,5-tricyanopyridins¹ in alkalischem Medium führt zum 6-Amino-7-cyano-2,3-dihydro-1,3-dioxo-4-phenyl-1*H*-pyrrolo[3,4-*c*]pyridin (**3 a**). Verseifung der Nitrile und Ringschluß zu **3 a** kann prinzipiell in den Positionen 3,4 oder 4,5 erfolgen. Tab. 1 zeigt die ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen **1 a**, **3 a** sowie des 2-Amino-6-phenyl-3,4,5-tricyano-pyridins¹ und des 2-Amino-6-(4-chlorophenyl)-3,4,5-tricyanopyridins¹. Die Zuordnung der Ringkohlenstoffe 3 und 5 des Pyridinringes erfolgte durch Vergleich mit dem ¹³C-NMR-Spektrum des 2-Aminopyridins⁵.

Ringkohlenstoff 4 ist eindeutig definiert und liegt bei **1 a** und beim 2-Amino-6-phenyl-3,4,5-tricyanopyridin sehr konstant bei 130,5, 130,8 und 131,0 ppm. Da dieses Kohlenstoffatom bei der Verbindung **3 a** um +15 ppm verschoben wird, ist auch eine entsprechende Verschiebung des Kohlenstoffs 3 oder 5 zu erwarten. Durch einfache Inkrementrechnung⁶ kann gezeigt werden, daß der Ersatz der Nitrilgruppe durch eine Carbonylgruppe eine Verschiebung des Signals um 10 ppm bewirkt; da dies bei dem für das C-7-Atom der Verbindung **3 a** gemessenen Wert auftritt, ist die angegebene Struktur sicher-gestellt.



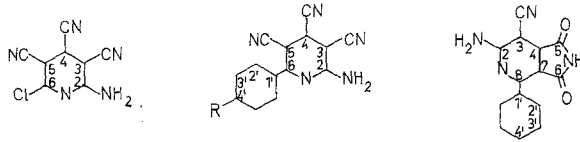
1	<i>R</i>
a	Cl
b	—NH ₂
c	—NH—C ₆ H ₅
d	—O—C ₆ H ₅
e	—O—(<i>p</i> -CH ₃ O)—C ₆ H ₄
f	—O—(<i>p</i> -Br)—C ₆ H ₄
g	—(<i>p</i> -CH ₃ O)—C ₆ H ₄

2	<i>R</i> ¹	<i>R</i> ²
a	H	—O—C ₆ H ₅
b	CH ₃	—O—C ₆ H ₅
c	C ₂ H ₅	—O—C ₆ H ₅
d	C ₆ H ₅	—O—C ₆ H ₅
e	H	—O—(<i>p</i> -CH ₃ O)—C ₆ H ₄
f	CH ₃	—O—(<i>p</i> -CH ₃ O)—C ₆ H ₄
g	C ₂ H ₅	—O—(<i>p</i> -CH ₃ O)—C ₆ H ₄
h	C ₆ H ₅	—O—(<i>p</i> -CH ₃ O)—C ₆ H ₄
i	H	—O—(<i>p</i> -Br)—C ₆ H ₄
j	CH ₃	—O—(<i>p</i> -Br)—C ₆ H ₄
k	C ₂ H ₅	—O—(<i>p</i> -Br)—C ₆ H ₄
l	C ₆ H ₅	—O—(<i>p</i> -Br)—C ₆ H ₄
m	H	—NH ₂



4	<i>R</i> ¹	<i>R</i> ²
a	H	—O—C ₆ H ₅
b	CH ₃	—O—C ₆ H ₅
c	H	—O—(<i>p</i> -CH ₃ O)—C ₆ H ₄
d	CH ₃	—O—(<i>p</i> -CH ₃ O)—C ₆ H ₄
e	C ₂ H ₅	—O—(<i>p</i> -CH ₃ O)—C ₆ H ₄
f	H	—O—(<i>p</i> -Br)—C ₆ H ₄
g	CH ₃	—O—(<i>p</i> -Br)—C ₆ H ₄
h	CN	—C ₆ H ₅
i	CN	—Cl

Tabelle 1. ^{13}C -NMR Daten der Verbindungen **1a**, **3a**, sowie des 2-Amino-6-phenyl-3,4,5-tricyanopyridins¹ und des 2-Amino-6-(4-chlorophenyl)-3,4,5-tricyanopyridins (Verschiebungen in ppm, TMS innerer Standard, in d^6 -DMSO)



1 a		2-Amino-6-phenyl-3,4,5-tricyanopyridin bzw. 2-Amino-6-(4-chlorophenyl)-3,4,5- tricyanopyridin ($R = \text{Cl}$)		3 a		
		$R = \text{H}$	$R = \text{Cl}$			
C-2	159,2	C-2	157,7	159,8	C-2	154,8
C-3	92,2	C-3	91,2	91,7	C-3	87,8
C-4	130,5	C-4	130,8	131,0	C-4	145,4
C-5	96,9	C-5	96,0	96,0	C-5	
C-6	155,0	C-6	162,5	163,4	C-6	166,1
CN	112,2	C-1'	136,1	136,8	C-8	
	112,4	C-2'			C-5	
	113,0	C-3'	128,9	129,3	C-6	168,5
		C-4'	131,7	135,1	C-7	105,5
		CN	115,9	115,9	C-1'	136,6
			113,5	113,8	C-2'	128,6
			113,5	113,8	C-3'	128,1
					C-4'	130,3
					CN	115,0

Tabelle 2. Systematische Namen der Verbindungen **1d–f** und **2a–i**

- 1d** 2-Amino-6-phenoxy-3,4,5-tricyanopyridin
- 1e** 2-Amino-6-(4-methoxyphenoxy)-3,4,5-tricyanopyridin
- 1f** 2-Amino-6-(4-bromphenoxy)-3,4,5-tricyanopyridin
- 2a** 2-Amino-3,5-dicyano-6-phenoxy-pyridin
- 2b** 2-Amino-3,5-dicyano-4-methyl-6-phenoxy-pyridin
- 2c** 2-Amino-3,5-dicyano-4-ethyl-6-phenoxy-pyridin
- 2d** 2-Amino-3,5-dicyano-4-phenyl-6-phenoxy-pyridin
- 2e** 2-Amino-3,5-dicyano-6-(4-methoxyphenoxy)-pyridin
- 2f** 2-Amino-3,5-dicyano-6-(4-methoxyphenoxy)-4-methylpyridin
- 2g** 2-Amino-3,5-dicyano-4-ethyl-6-(4-methoxyphenoxy)-pyridin
- 2h** 2-Amino-3,5-dicyano-6-(4-methoxyphenoxy)-4-phenylpyridin
- 2i** 2-Amino-6-(4-bromphenoxy)-3,5-dicyanopyridin
- 2j** 2-Amino-6-(4-bromphenoxy)-3,5-dicyano-4-methylpyridin
- 2k** 2-Amino-6-(4-bromphenoxy)-3,5-dicyano-4-ethylpyridin
- 2l** 2-Amino-6-(4-bromphenoxy)-3,5-dicyano-4-phenylpyridin

Tabelle 3. *Systematische Namen der Verbindungen 4a—i*

- 4a** *N,N*-Dimethyl-*N'*-(3,5-dicyano-6-phenoxy-2-pyridyl)-formamidin
4b *N,N*-Dimethyl-*N'*-(3,5-dicyano-4-methyl-6-phenoxy-2-pyridyl)-formamidin
4c *N,N*-Dimethyl-*N'*-[3,5-dicyano-6-(4-methoxyphenoxy)-2-pyridyl]-formamidin
4d *N,N*-Dimethyl-*N'*-[3,5-dicyano-6-(4-methoxyphenoxy)-4-methyl-2-pyridyl]-formamidin
4e *N,N*-Dimethyl-*N'*-[3,5-dicyano-4-ethyl-6-(4-methoxyphenoxy)-2-pyridyl]-formamidin
4f *N,N*-Dimethyl-*N'*-[6-(4-bromphenoxy)-3,5-dicyano-2-pyridyl]-formamidin
4g *N,N*-Dimethyl-*N'*-[6-(4-bromphenoxy)-3,5-dicyano-4-methyl-2-pyridyl]-formamidin
4h *N,N*-Dimethyl-*N'*-(6-phenyl-3,4,5-tricyano-2-pyridyl)-formamidin
4i *N,N*-Dimethyl-*N'*-(6-chlor-3,4,5-tricyano-2-pyridyl)-formamidin

Energische saure Verseifung des 2-Amino-6-methyl-3,4,5-tricyanopyridins¹ ergibt schließlich die Tricarbonsäure **3b**. Zur Substitution an der Aminogruppe in Cyanopyridinen wurde die Reaktion mit *N,N*-Dimethylformamidimethylacetal verwendet^{1,6,8} welche die Amidine **4a—i** liefert. Die systematischen Namen der Verbindungen **1**, **2** und **4** finden sich in den Tabellen 2 und 3.

Absorptions- und Emissionsspektren

Tab. 4 zeigt die längstwelligsten Absorptionsmaxima und die zugehörigen Emissionsmaxima der Verbindungen **1a—g**, sowie die Differenzen zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum. Die Absorptionsmaxima dieser Verbindungen liegen zwischen 370 und 395 nm, die Emissionsmaxima zwischen 425 und 440 nm. Die Substitution des Chloratoms in 6-Stellung durch eine Amino- oder Anilinogruppe bewirkt erwartungsgemäß eine bathochrome Verschiebung um 10 bzw. 18 nm. Das Fluoreszenzspektrum wird dadurch nur gering beeinflusst. Bei **1c** kann keine Fluoreszenz festgestellt werden.

Der Ersatz der Stickstoff- durch eine Sauerstofffunktion in 6-Stellung bewirkt allgemein eine Blauverschiebung der langwelligen Absorptionsbande zwischen 13 und 25 nm. Die *Stokes*-shifts sind bei den 6-Phenoxyderivaten zwischen 8 und 12 nm größer als bei der 6-Aminoverbindung. **1e** zeigt keine merkliche Fluoreszenz. **1g** weist im Vergleich mit dem 2-Amino-6-phenyl-3,4,5-tricyanopyridin¹ ein um 10 nm bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum auf, wodurch die starke Donorwirkung der *p*-ständigen Methoxygruppe demonstriert wird.

Tab. 5 zeigt die spektroskopischen Daten für die Verbindungen **2a—m**. Die Absorptionsspektren dieser Verbindungen zeigen im Bereich von 320—332 nm ihre langwelligen Absorptionen. Nahezu identische Spektren ergeben sich bei in 6-Stellung durch verschiedene

Tabelle 4. Angaben zu den Elektronenspektren von **1 a—g** (in EtOH)

Verb.	R	$\lambda_{\max}^{\text{Abs}}$ [nm] (lg ϵ)	$\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$ [nm]	$\Delta \lambda_{\max}$ [nm]
1 a	Cl	377 (3,92)	433	56
1 b	NH ₂	387 (4,03)	430	43
1 c	C ₆ H ₅ NH	395 (4,09)	—	—
1 d	C ₆ H ₅ O	372 (3,99)	427	55
1 e	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ O	370 (4,08)	—	—
1 f	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ O	374 (4,02)	425	51
1 g	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	392 (3,85)	440	48

Tabelle 5. Angaben zu den Elektronenspektren von **2 a—m** (in EtOH)

Verb.	R ¹	R ²	$\lambda_{\max}^{\text{Abs}}$ [nm] (lg ϵ)	$\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$ [nm]	$\Delta \lambda_{\max}$ [nm]
2 a	H	C ₆ H ₅ O	323 (4,04)	367,5	44,5
2 b	CH ₃	C ₆ H ₅ O	320 (3,99)	364,5	44,5
2 c	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ O	321 (4,02)	364	43
2 d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ O	331 (4,04)	370	39
2 e	H	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ O	323 (4,11)	371	48
2 f	CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ O	319 (3,80)	368	49
2 g	C ₂ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ O	320 (4,11)	370	50
2 h	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ O	331 (3,98)	374	43
2 i	H	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ O	323 (4,04)	368	45
2 j	CH ₃	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ O	320 (4,04)	363,5	43,5
2 k	C ₂ H ₅	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ O	321 (4,01)	364	43
2 l	C ₆ H ₅	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ O	332 (4,05)	388	56
2 m	H	NH ₂	330 (3,97)	374	44

Tabelle 6. Angaben zu den Elektronenspektren von **4 a—i** (in EtOH)

Verb.	R ¹	R ²	$\lambda_{\max}^{\text{Abs}}$ [nm] (lg ϵ)	$\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$ [nm]	$\Delta \lambda_{\max}$ [nm]
4 a	H	C ₆ H ₅ O	349 (4,38)	380	31
4 b	CH ₃	C ₆ H ₅ O	345 (4,51)	374	29
4 c	H	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ O	349 (4,48)	380,5	31,5
4 d	CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ O	345 (4,54)	376	31
4 e	C ₂ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ O	346 (4,53)	379	33
4 f	H	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ O	350 (4,49)	381	31
4 g	CH ₃	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ O	345 (4,49)	375	30
4 h	CN	C ₆ H ₅	393*	483,5	90,5
4 i	CN	Cl	393*	459	66

* Unvollständige Löslichkeit.

Phenoxygruppen substituierten Pyridinen. Dies trifft auch bei jenen Verbindungen zu, bei denen in 4-Stellung des Heteroaromaten Wasserstoff durch eine Methyl- oder Ethylgruppe ersetzt wird. Die gemessenen Emissionsmaxima liegen alle im Bereich von 363 bis 371 nm. Einführung einer Phenylgruppe in 4-Stellung bewirkt eine charakteristische Änderung der Absorptions- und Emissionsspektren. Verbindungen dieser Art zeigen um etwa 10 nm bathochrom verschobene Absorptionen. Charakteristisch ist auch eine generell schwächere Fluoreszenz. Beim Vergleich der Verbindung **2m** mit **1b** fällt auf, daß die dritte Cyangruppe in 4-Stellung des Heteroaromaten das Absorptions- und Emissionsmaximum um 57 bzw. 56 nm bathochrom verschiebt.

3a zeigt im Vergleich mit dem 2-Amino-6-phenyl-3,4,5-tricyanopyridin¹ ein um 12 nm bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum von 394 nm ($\lg \epsilon 3,78$) und ein Emissionsmaximum von 485 nm. Auffallend ist die große Änderung des *Stokes*-shift von 53 auf 91 nm. In Tab. 6 sind die entsprechenden Daten für die Verbindungen **4a—i** angeführt. Die Verlängerung des konjugierten Systems in 2-Stellung bewirkt generell eine starke bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden gegenüber den entsprechenden 2-Aminoverbindungen zwischen 11 und 26 nm, während die Emissionsbande um 9,5 bis 48,5 nm bathochrom verschoben wird. Dabei fällt auf, daß diese Rotverschiebung bei den Tricyanopyridinen bedeutend größer ist als bei den Dicyanopyridinen. Der Effekt einer Cyangruppe in 4-Stellung bewirkt eine Rotverschiebung der langwelligen Absorptionsbande um 44 nm.

Quantenchemische Berechnungen

Von einigen der beschriebenen Verbindungen wurden quantenchemische Rechnungen auf Basis des *PPP*-Verfahrens^{9, 10} durchgeführt, wobei die Berechnung der Fluoreszenzbanden nach der von *Fratev*^{11–13} entwickelten β -Variationsmethode unter Verwendung der bereits früher beschriebenen Parameter¹⁴ erfolgte. Die nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengestellt. Die Rechenresultate lassen deutlich den Einfluß der Substitution, insbesondere der Nitrilgruppe in Stellung 4, auf die Lage der Absorptions- bzw. Emissionsbande erkennen. Die bereits erwähnte Interpretation der Elektronenspektren auf der Basis einer Donator—Akzeptorwechselwirkung zwischen Amino- bzw. Phenoxygruppe in 2- und 6-Stellung und den Nitrilgruppen spiegelt sich in der Ladungsverteilung der untersuchten Verbindungen wider. In Tab. 8 sind die nach dem erwähnten Verfahren berechneten Ladungsdichten der Verbindungen **1b**, **1d**, **2a** und **2m** angeführt. Besonders bemerkenswert ist die deutliche Abnahme der Ladungsdichte am Stickstoff- bzw. Sauerstoff-

Tabelle 7. *Experimentelle und berechnete Absorptions- und Fluoreszenzbanden [nm] von 1 b, 1 d, 1 g, 2 a, 2 e, 2 h und 2 m*

Verb.	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{exp}}$	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{ber}}$	$\lambda_{\text{Flu}}^{\text{exp}}$	$\lambda_{\text{Flu}}^{\text{ber}}$
1 b	387	396	430	434
1 d	372	368	427	428
1 g	392	384	440	439
2 a	323	349	367	392
2 e	323	355	371	404
2 h	331	366	374	398
2 m	330	335	374	379

Tabelle 8. *Ladungsdichten der Verbindungen 1 b, 1 d, 2 a und 2 m in Grund- und erstem angeregten Zustand*

Verb. Atom	1 b		1 d		2 a		2 m	
	S ₀	S ₁	S ₀	S ₁	S ₀	S ₁	S ₀	S ₁
1	1,806	1,844	1,721	1,848	1,724	1,854	1,748	1,846
6	0,910	0,943	0,871	1,004	0,871	1,093	0,908	0,964
5	1,198	0,964	1,150	0,933	1,167	0,938	1,198	0,952
4	0,858	1,112	0,860	1,092	0,819	1,072	0,817	1,165
C ₂ -NH ₂	1,431	1,352	1,506	1,346	1,513	1,368	1,519	1,409
C ₅ -CN	0,670	0,712	0,823	0,674	0,751	0,655	0,751	0,720
C ₅ -CN	1,450	1,436	1,258	1,389	1,327	1,406	1,341	1,449
3	1,198	0,964	1,157	0,978	1,179	0,984	1,198	0,952
2	0,910	0,943	0,914	0,933	0,911	0,935	0,908	0,964
C ₄ -CN	0,669	0,760	0,760	0,747	—	—	—	—
C ₄ -CN	1,349	1,471	1,256	1,450	—	—	—	—
C ₃ -CN	0,670	0,712	0,758	0,719	0,753	0,726	0,751	0,720
C ₃ -CN	1,450	1,436	1,321	1,426	1,331	1,452	1,341	1,449
C ₆ -O (NH ₂)	1,431	1,352	1,616	1,457	1,623	1,486	1,519	1,409

Tabelle 9. *Berechnete Dipolmomente der Verbindungen 1 b, 1 d, 1 g, 2 a, 2 e, 2 h und 2 m in Grund- und erstem angeregten Zustand*

Verb.	μ_{S_0}	μ_{S_1}
1 b	9,3	13,9
1 d	5,8	9,1
1 g	6,8	12,8
2 a	4,2	5,6
2 e	6,8	11,2
2 h	5,8	13,2
2 m	5,1	7,8

atom der Amino- bzw. Phenoxygruppe in 2- und 6-Stellung, die als Elektronendonatoren fungieren, während die Nitrilgruppen — charakterisiert durch die weitgehende Zunahme der Ladungsdichte im S_1 -Zustand — als Akzeptoren anzusehen sind. Besonders stark ausgeprägt ist diese Donator—Akzeptor-Wechselwirkung im Falle der in Stellung 4 durch eine Nitrilgruppe substituierten Verbindungen. Dies äußert sich auch in den berechneten Dipolmomenten (vgl. Tab. 9), deren Änderung beim Übergang in den ersten angeregten Zustand im Falle der Verbindungen **1 b** und **1 d** etwa doppelt so groß ist wie bei den entsprechenden, in 4-Stellung unsubstituierten Verbindungen **2 m** und **2 a**.

Wie die verhältnismäßig deutliche Änderung des Dipolmomentes der Verbindung **2 h** zeigt, scheint in diesem Fall die Phenylgruppe in Stellung 4 in gewissem Ausmaß die Akzeptorfunktion zu übernehmen.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Apparat nach Dr. *Tottoli* bestimmt und sind unkorrigiert. Für die Spektroskopie wurden folgende Geräte verwendet: UV-Absorption: Perkin-Elmer Hitachi 200; Emission: Aminco SPF 500; IR: Perkin-Elmer 421-Spektralphotometer; $^1\text{H-NMR}$: Varian A 60A (*TMS* innerer Standard); $^{13}\text{C-NMR}$: Varian XL 200; Massenspektren: AEI-MS 20.

Tabelle 10. Daten zu den Verbindungen **1 d—f** und **2 a—l**

Verb.	Ausbeute (% d. Th.)	Schmp. (°C)	Summenformel* (Molmasse)
1 d	98	194	$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}$ (261,2)
1 e	85	198	$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_2$ (291,3)
1 f	66	225	$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_5\text{OBr}$ (340,1)
2 a	86	230	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ (236,2)
2 b	82	190	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (250,3)
2 c	80	174	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ (264,3)
2 d	91	193	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ (312,3)
2 e	98	254	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ (266,3)
2 f	95	229	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ (280,3)
2 g	95	188	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ (294,3)
2 h	75	231	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ (342,3)
2 i	98	270	$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}_4\text{OBr}$ (315,1)
2 j	99	231	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_4\text{OBr}$ (329,1)
2 k	83	182	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{OBr}$ (343,2)
2 l	81	229	$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{OBr}$ (391,2)

* Die Elementaranalysen (C,H,N) stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den ber. Werten überein.

Tabelle 11. IR-, ¹H-NMR- und MS-Daten der Verbindungen **1 d—f** und **2 a—l**

Verb.	IR (KBr) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (d ⁶ -DMSO) (ppm)	MS [m/e (%)]
1 d*	3445, 3380, 3300 (NH ₂) 2240 (CN)	7,35 (m, 5H), 8,45 (s, 2H)	
1 e	3465, 3400, 3290 (NH ₂) 2255 (CN)	3,80 (s, 3H), 7,05 (m, 4H) 8,45 (s, 2H)	
1 f	3490, 3390, 3300 (NH ₂) 2250 (CN)	7,14 (d, 2H), 7,60 (d, 2H) 8,45 (s, 2H)	
2 a*	3490, 3380, 3285 (NH ₂) 2240, 2260 (CN)	7,35 (m, 5H), 7,85 (s, 2H) 8,47 (s, 1H)	236 (100), 235 (100) 208 (100), 180 (52)
2 b	3475, 3380, 3275 (NH ₂) 2240, 2250 (CN)	2,62 (s, 3H), 7,65 (m, 5H) 8,05 (s, 2H)	
2 c	3460, 3380, 3275 (NH ₂) 2240 (CN)	1,26 (t, 3H), 2,80 (q, 2H) 7,25 (m, 5H), 7,75 (s, 2H)	
2 d	3495, 3380, 3260 (NH ₂) 2240, 2250 (CN)	7,27 (m, 5H), 7,55 (s, 5H) 7,85 (s, 2H)	312 (100), 284 (41)
2 e	3495, 3400, 3295 (NH ₂) 2245, 2260 (CN)	3,77 (s, 3H), 6,90 (d, 2H) 7,15 (d, 2H), 7,75 (s, 2H) 8,37 (s, 1H)	266 (100), 251 (97) 223 (48)
2 f	3490, 3400, 3290 (NH ₂) 2235 (CN)	2,50 (s, 3H), 3,75 (s, 3H) 6,90 (d, 2H), 7,15 (d, 2H) 7,72 (s, 2H)	
2 g	3500, 3410, 3305 (NH ₂) 2245 (CN)	1,27 (t, 3H), 2,70 (q, 2H) 3,80 (s, 3H), 6,95 (d, 2H) 7,20 (d, 2H), 7,75 (s, 2H)	
2 h	3490, 3400, 3290 (NH ₂) 2240 (CN)	3,80 (s, 3H), 7,10 (m, 4H) 7,60 (s, 5H), 7,85 (s, 2H)	
2 i	3500, 3390, 3290 (NH ₂) 2240, 2260 (CN)	7,15 (d, 2H), 7,60 (d, 2H) 7,80 (s, 2H), 8,42 (s, 1H)	316 (100), 314 (99) 266 (80), 207 (41)
2 j	3490, 3390, 3285 (NH ₂) 2240 (CN)	2,50 (s, 3H), 7,70 (s, 2H) 7,15 (d, 2H), 7,60 (d, 2H)	
2 k	3465, 3380, 3275 (NH ₂) 2240 (CN)	1,30 (t, 3H), 2,80 (q, 2H) 7,20 (d, 2H), 7,65 (d, 2H) 7,80 (s, 2H)	
2 l	3540, 3400, 3280 (NH ₂) 2240 (CN)	7,25 (m, 4H), 7,50 (s, 5H) 7,85 (s, 2H)	

* Die Aufspaltung der NH-Banden weist auf das Vorhandensein von Amidanteilen (2-Imino-1,2-dihydropyridinen) in den Verbindungen hin.

Allgemeines Darstellungsverfahren für die Verbindungen **1 d—f** und **2 a—l**

5 mmol 2-Amino-6-chloro-3,4,5-tricyanopyridin^{2,3} (**1 d—f**) bzw. 2-Amino-6-chloro-3,5-dicyanopyridin⁴, 2-Amino-6-chloro-3,5-dicyano-4-methylpyridin⁴, 2-Amino-6-chloro-3,5-dicyano-4-ethylpyridin (**2 a—l**) werden in 25 ml Aceton gelöst. Danach werden 10 mmol des entsprechenden Natriumphenolates zugegeben und das Reaktionsgemisch 30 min zum Sieden erhitzt. Nach dem

Abkühlen wird mit 25 ml Eiswasser versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und aus Ethanol oder Eisessig/Wasser umkristallisiert. Ausbeuten und Schmelzpunkte siehe Tab. 10, IR und $^1\text{H-NMR}$ -Daten siehe Tab. 11.

2-Amino-6-(4-methoxyphenyl)-3,4,5-tricyanopyridin (1 g)

2,0 g (11,5 mmol) 3-Imino-3-(4-methoxyphenyl)-propannitril¹⁶ und 1,47 g (11,5 mmol) Tetracyanethylen werden in 25 ml Ethanol 5 min zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abkühlen entstandene Niederschlag wird abgesaugt und unter Zusatz von Aktivkohle aus *DMF*/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 2,6 g (82% d. Th.). Die Verbindung sublimiert über 280 °C.

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}$ (275,3). Ber. C 65,44, H 3,30, N 25,44.

Gef. C 65,11, H 3,36, N 25,71.

IR (KBr): 3 535, 3 425, 3 280 (NH_2), 2 245 (CN).

$^1\text{H-NMR}$ (*DMSO*): 3,85 (s, 3H), 7,07, 7,73 (d, 4H), 8,42 ppm (s, 2H).

MS [*m/e* (%>): 275 (100), 249 (26), 205 (42), 201 (35), 169 (44).

6-Amino-7-cyano-2,3-dihydro-1,3-dioxo-4-phenyl-1H-pyrrolo[3,4-c]pyridin (3 a)

6,0 g (24,5 mmol) 2-Amino-3,4,5-tricyano-6-phenylpyridin werden in 90 ml 2*N*-Natronlauge 2–5 min zum Sieden erhitzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und in 70 ml Wasser suspendiert. Die Suspension wird mit konzentrierter Salzsäure auf *pH* 1 gebracht und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wird abgesaugt und aus wenig *DMF* umkristallisiert. Ausbeute 3,0 g (46,4% d. Th.) gelbe Nadeln, die über 280 °C sublimieren.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ (264,2). Ber. C 63,65, H 3,05, N 21,20.

Gef. C 63,54, H 3,21, N 21,33.

IR (KBr): 3 570 (NH_2), 3 245 (NH), 2 245 (CN), 1 720, 1 785 (CO).

$^1\text{H-NMR}$ (*DMSO*): 7,70 (m, 7H), 11,60 ppm (s, 1H).

MS [*m/e* (%>): 264 (93), 236 (62), 193 (75), 169 (100).

2-Amino-6-methyl-3,4,5-pyridintricarbonsäure¹⁷ (3 b)

0,9 g (5 mmol) 2-Amino-6-methyl-3,4,5-tricyanopyridin¹ werden in 50 ml konzentrierter Salzsäure 4 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit dem gleichen Volumen Wasser. Der ausgefallene Niederschlag wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Man erhält 0,7 g (55% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 310 °C.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$ (240,2). Ber. C 45,00, H 3,36, N 11,66.

Gef. C 44,80, H 3,38, N 11,45.

IR (KBr): 3 400, 3 270 (NH_2), 3 000–2 500 (OH), 1 670 (CO).

Darstellung der Formamidine (4 a–i)

5 mmol des entsprechend substituierten 2-Aminopyridins und 10 mmol *N,N*-Dimethylformamidmethylacetal werden in 35 ml Methanol 30 min zum Sieden erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird nach dem Abkühlen abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeuten und Schmelzpunkte sind in Tab. 12 angeführt, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten in Tab. 13.

Tabelle 12. Daten zu den Verbindungen 4 a—i

Verb.	Ausbeute (% d. Th.)	Schmp. (°C)	Summenformel	(Molmasse)
4 a	98	220	C ₁₆ H ₁₃ N ₅ O	(291,3)
4 b	85	200	C ₁₇ H ₁₅ N ₅ O	(305,4)
4 c	83	203	C ₁₇ H ₁₅ N ₅ O ₂	(321,4)
4 d	80	200	C ₁₈ H ₁₇ N ₅ O ₂	(335,4)
4 e	88	157	C ₁₉ H ₁₉ N ₅ O ₂	(349,4)
4 f	84	182	C ₁₆ H ₁₃ N ₅ OBr	(370,2)
4 g	97	228	C ₁₇ H ₁₄ N ₅ OBr	(384,2)
4 h	84	278	C ₁₇ H ₁₂ N ₆	(300,3)
4 i	95	210	C ₁₁ H ₇ N ₆ Cl	(258,7)

Tabelle 13. IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 4 a—i

Verb.	IR (KBr) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (d ⁶ -DMSO) (ppm)
4 a	2240 (CN)	3,12 (s, 6H), 7,43 (m, 5H), 8,20 (s, 1H), 8,70 (s, 1H)
4 b	2235 (CN)	3,04 (s, 6H), 7,38 (m, 5H), 8,05 (s, 1H)
4 c	2240 (CN)	3,07 (s, 6H), 3,74 (s, 3H), 6,87 (d, 2H), 7,20 (d, 2H), 8,03 (s, 1H), 8,45 (s, 1H)
4 d	2240 (CN)	2,55 (s, 3H), 3,00 (s, 6H), 3,73 (s, 3H), 7,00 (m, 4H), 8,05 (s, 1H)
4 e	2240 (CN)	1,38 (t, 3H), 3,05 (s, 6H), 3,80 (s, 3H) 6,90 (d, 2H), 7,20 (d, 2H), 8,10 (s, 1H)
4 f	2245 (CN)	3,08 (s, 6H), 7,20 (d, 2H), 7,60 (d, 2H), 8,08 (s, 1H), 8,48 (s, 1H)
4 g	2240 (CN)	2,55 (s, 3H), 3,07 (s, 6H), 7,20 (d, 2H), 7,60 (d, 2H), 8,08 (s, 1H)
4 h	2245 (CN)	— zu geringe Löslichkeit —
4 i	2250 (CN)	3,18 (s, 3H), 3,40 (s, 3H), 8,79 (s, 1H)

Literatur

- Schmidt, H. W., Zacharias, G., Junek, H., *Synthesis* **1980**, 471.
- Middleton, W. J., US-Pat. 2,794,803 (1957); C.A. **52**, 2933 (1958).
- Little, E. L., Jr., Middleton, W. J., Coffman, D. D., Engelhardt, V. A., Sausen, G. N., *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2832 (1958).
- Schmidt, H. W., Junek, H., *Mh. Chem.* **108**, 895 (1977).
- Johnson, L. F., Jankowski, W. C., *Carbon 13-NMR Spectra*, S. 109. New York: Wiley.
- Levy, G. C., Nelson, G. L., *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*. New York: Wiley. 1972.

- ⁷ *Faganeli, J., Polanc, S., Stanovnik, B., Tišler, M.*, Croat. Chem. Acta **48**, 161 (1976).
- ⁸ *Mittelbach, M., Junek, H.*, Z. Naturforsch. **34b**, 1580 (1980).
- ⁹ *Pariser, R., Parr, R. G.*, J. Chem. Phys. **21**, 466 (1953).
- ¹⁰ *Pople, J. A.*, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
- ¹¹ *Fratev, F., Hiebaum, G., Gochev, A.*, J. Mol. Struct. **23**, 437 (1974).
- ¹² *Fratev, F.*, Z. Naturforsch. **30a**, 1691 (1975).
- ¹³ *Fratev, F.*, J. Mol. Struct. **30**, 217 (1976).
- ¹⁴ *Fabian, W.*, Z. Naturforsch. **35a**, 428 (1980).
- ¹⁵ *Anliker, R., Müller, G.*, Fluorescent Whitening Agents. Stuttgart: G. Thieme. 1975.
- ¹⁶ *Benary, E., Schwoch, G.*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 335 (1924).
- ¹⁷ *Zacharias, G.*, Dissertation, Universität Graz, 1975.