

Isomere Diamino-alkoxy-pyridin-carbonitrile — ihre Trennung und Verwendung als Kupplungskomponenten

Synthesen mit Nitrilen, 69. Mitt.¹

Hans Junek*, Georg Uray und Anna Kotzent

Institut für Organische Chemie, Abteilung für Angewandte Organische Chemie,
Karl-Franzens-Universität, A-8010 Graz

(Eingegangen 16. Februar 1983. Angenommen 4. März 1983)

Syntheses with Nitriles, LXIX. Isomeric Diamino Alkoxy Pyridine Carbonitriles—Separation and Application as Coupling Components

The isomeric 4,6-diamino-2-alkoxy- (**3**), and 2,4-diamino-6-alkoxy-3-pyridine-carbonitriles (**4**) are obtained by treatment of 2-amino-1,1,3-tricyanopropene (**1**) with sodium alkoxides. Separation is based on their different pK_a -values (**3a** = 2.01, **4a** = 4.17). Coupling reaction of **3a-c** with benzenediazonium chloride in strong acidic medium leads to the yellow azo dyes **5a-c**, whereas coupling of **4a** requires a buffered solution (pH 4–6) to yield **6**. The UV-VIS spectra of the isomer pyridines and the azo dyes are discussed.

(Keywords: Azo Dyes; Diamino-alkoxy-pyridine-carbonitriles; UV-VIS spectra)

Einleitung

Die Entwicklung neuer Azofarbstoffe verläuft in den letzten Jahren zunehmend in Richtung der Verwendung von Heterocyclen als Kupplungskomponenten². In der Reihe der Pyridine stehen einfache Synthesen im Vordergrund, welche es erlauben, gezielt substituierte Pyridine aus leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien herzustellen. Insbesondere cyansubstituierte Aminopyridine sind infolge bestimmter Donor—Akzeptor-Wirkungen^{3,4} auf den Gesamtchromophor von Azofarbstoff-

* Herrn Prof. E. Schauenstein zum 65. Geburtstag gewidmet.

fen von Interesse. Ein erfolgreiches Synthesekonzept liegt der sauren bzw. basischen Cyclisierung von Tri-, Tetra- bzw. Pentacyanopropeniden zugrunde³, wobei dem 2-Amino-1,1,3-tricyanopropen (**1**, dimeres Malononitril) eine besondere Bedeutung zukommt.

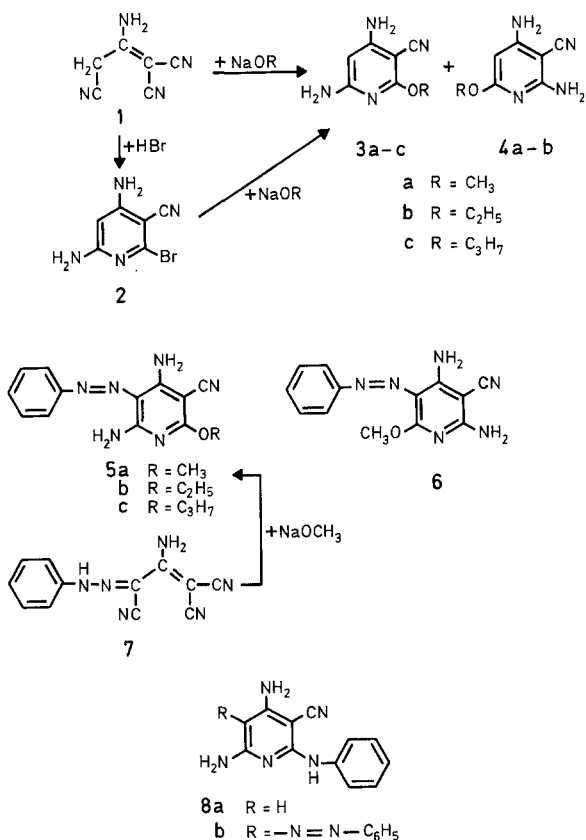
Ergebnisse und Diskussion

Cyclisierung von 2-Amino-1,1,3-tricyano-propen (1)

Den Ringschluß von **1** mittels Bromwasserstoff beschrieben *Carboni*, *Coffman* und *Howard*⁵ bereits 1957, wobei jedoch nicht zwischen der möglichen Bildung von 2-Brom-4,6-diaminopyridin-3-carbonitril (**2**) und dem isomeren 6-Brom-2,4-diamino-pyridin-3-carbonitril unterschieden wurde. Erst vor kurzem wurde nachgewiesen⁶, daß bei der erwähnten Cyclisierung ausschließlich **2** gebildet wird, während bei der Reaktion eines *N*-Alkylderivates von **1** der Angriff von Bromwasserstoff so erfolgt⁶, daß der Stickstoff der nicht konjugierten Nitrilgruppe in den Pyridinring eingebaut wird. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß auch ein basischer Ringschluß von **1** möglich ist.

Erhitzt man **1** in entsprechenden Natriumalkoholat-Lösungen, so kann bereits dünnschichtchromatographisch im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden, daß ein Gemisch von zwei Produkten entsteht, welche sich als die stellungsisomeren Pyridine **3** und **4** erweisen. So führt die Umsetzung mit Natriummethylat bzw. Natriumethylat zu **3a**—**4a** bzw. **3b**—**4b**. Mit *n*-Propanol wird hauptsächlich **3c** neben einigen Nebenprodukten gebildet, mit *tert.*-Butylat konnte keine Umsetzung beobachtet werden, dagegen gelingt es, die Cyclisierung auch mit alkoholischer Kalilauge durchzuführen.

Da **3a** auch aus **2** zugänglich ist, kann dieses Isomere dünnschichtchromatographisch im Reaktionsgemisch zugeordnet werden. Die quantitative Trennung der Isomeren **3a** und **4a** durch fraktionierte Kristallisation verläuft unbefriedigend, es kann nur **3a** rein erhalten werden, auch eine Säulentrennung erwies sich als ineffektiv (Kieselgel 60, 0,063—0,2 mm Korngröße, Ether/Petrolether 4:1). Erst die Tatsache, daß **3a** und **4a** sehr verschieden in saurer Lösung protonisiert werden, ergab eine quantitative Trennmöglichkeit. Durch Einstellen eines mittleren *pH*-Wertes von 3,1 im Reaktionsgemisch wird ein Großteil der weniger basischen Verbindung **3a** ungelöst abgetrennt, die Mutterlauge zur Trockne gebracht und mit Aceton das restliche **3a** herausgelöst. Der Rückstand erwies sich als Hydrochlorid von **4a** und kann leicht in die freie Base rückverwandelt werden. Ähnlich sind auch die Produkttrennungen **3b** und **4b** vorgenommen worden. Das Verhältnis des als Rohprodukt erhaltenen Isomerengemisches **3a**:**4a** wurde UV-spektrometrisch mit 67:33 bestimmt.



Die Bestimmung der pK -Werte wurde UV-spektrometrisch nach *Albert und Serjeant*⁷ durchgeführt und ergibt für **3 a** einen pK_s -Wert von $2,01 \pm 0,02$, und für **4 a** $4,17 \pm 0,02$ (Wasser, 25 °C, $I = 0,01$). Zieht man die literaturbekannten pK_s -Werte von ähnlich substituierten Pyridinen als Vergleich heran (Tab. 1), ist die Acidität von **3 a** als beachtlich zu bezeichnen, da sie mit der des 4-Cyanopyridins korrespondiert. Hervorzuheben sind auch die gefundenen Unterschiede von **3 a** und **4 a**, da ja in beiden Verbindungen ein 3-Cyanopyridin vorliegt, der Wechsel der Methoxygruppierung mit einer Aminogruppe aber eine Änderung des pK_s -Wertes um mehr als zwei Einheiten hervorruft.

Während die Unterschiede der IR- und ¹H-NMR-Spektren von **3 a** und **4 a** nicht sehr signifikant sind, unterscheiden sich die UV-Spektren sehr deutlich (Abb. 1 und exp. Teil). Sie zeigen im langwelligen Teil wesentliche Unterschiede im Chromophor durch die Änderung der Substituentenfolge. Weiters ist hervorzuheben, daß die UV-Spektren der konjugierten Säuren von **3 a** und **4 a** gegensätzliche Wellenlängen-

verschiebungen der langwelligen Maxima aufweisen (Abb. 2). So ist das λ_{\max} der stärker basischen Verbindung **4a** hypsochrom auf 283 nm ($\epsilon = 9290$), das Maximum von **3a** jedoch bathochrom auf 287 nm ($\epsilon = 9280$) verschoben, wodurch die Spektren der beiden protonierten Spezies sehr ähnlich werden.

Tabelle 1. Gegenüberstellung der pK_s -Werte von cyano-, methoxy- bzw. amino-substituierten Pyridinen und **3a** bzw. **4a**

Pyridin	pK_s (25 °C)	Lit.
2-Cyano-	—0,26	8
3-Cyano-	1,39	8,9
4-Cyano-	1,90	8
3a	2,01	—
2-Methoxy-	3,06	10–12
4a	4,17	—
3-Methoxy-	4,91	10–12
3-Amino-	6,03	9,13,14
4-Methoxy-	6,47	10–12
2-Amino-	6,71	13
4-Amino-	9,11	15

Kupplungsreaktionen

Die Fähigkeit von 2-Alkoxy-pyridinen vom Typ **3** zu Kupplungsreaktionen wird bereits in einer Offenlegungsschrift¹⁷ beschrieben. Mit Benzoldiazoniumchlorid bilden sich in saurer Lösung in 80–90% Ausbeute die Azofarbstoffe **5a–c**. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen kommt es mit dem isomeren Pyridin **4a** nicht zur Kupplung, erst bei entsprechender Absenkung des Salzsäuregehaltes der Diazoniumlösung und Pufferung der Lösung von **4a** mit Natriumacetat wird in sehr guter Ausbeute **6** erhalten. Die Abhängigkeit der Kupplungskinetik von der Wasserstoffionenkonzentration, wie sie *Zollinger* an zahlreichen Beispielen beschreibt¹⁶, kommt hier deutlich zum Ausdruck.

Da **3a** auch in gepufferter Lösung (pH 4–5) mit sehr guter Ausbeute koppelt, wird mit dem Isomerengemisch **3a–4a** bei diesem pH -Wert ein Gemisch der Farbstoffe **5a–6** in einer Ausbeute von 90% erhalten.

Wie bereits bei den Pyridinen **3a** bzw. **4a** beobachtet, unterscheiden sich auch die Azofarbstoffe **5a** und **6** kaum in den IR- bzw. ¹H-NMR-Spektren. Wiederum zeigen aber die UV-VIS-Spektren starke Differenzen. So liegt das λ_{\max} für **5a** bei 384 nm ($\lg \epsilon = 4,34$), für **6** bei 374 nm ($\lg \epsilon = 4,52$). Wie aus der Abb. 3 ersichtlich, kommen besonders im kurzwelligen Teil der Spektren die schon erwähnten Unterschiede des Pyridinanteils zur Geltung (vgl. Abb. 1).

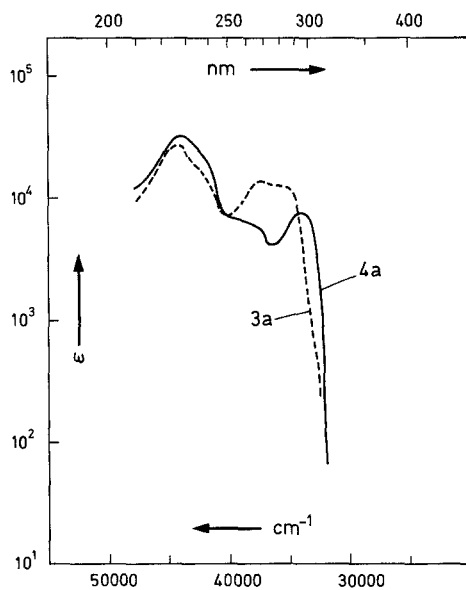


Abb. 1. UV-VIS-Spektrum von **3a** und **4a** in Ethanol

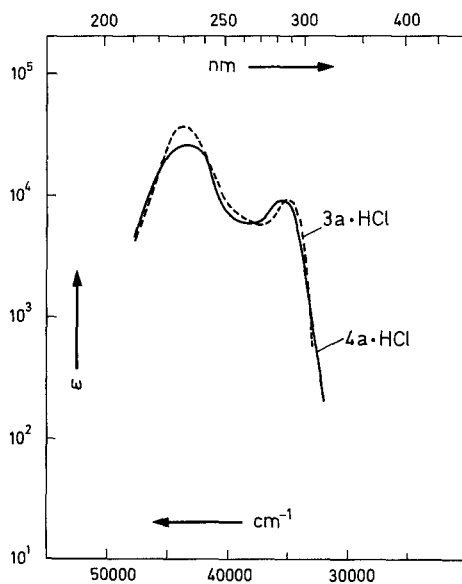


Abb. 2. UV-VIS-Spektrum von **3a**- bzw. **4a**-Hydrochlorid in 0,2*n*-Salzsäure

In einer weiteren Offenlegungsschrift¹⁸ wird die Synthese von Azofarbstoffen dieser Klasse durch Cyclisierung des 2-Amino-1,1,3-tricyan-1-propen-3-on-phenylhydrazons (**7**)¹⁹ als alternative Synthesemöglichkeit angeführt, wobei die Ausbeute jedoch gering bleibt. Wir konnten zeigen, daß hierbei mit Natriummethylat ausschließlich **5a** entsteht. In einigen Beispielen dieser Patentschrift wird bereits auf die Möglichkeit der Bildung der isomeren Azofarbstoffe vom Typ **6** hingewiesen bzw. isomere Produkte durch Säulenchromatographie getrennt, ohne jedoch Hinweise dafür zu geben, wie die Zuordnung getroffen wurde. Auch die Umsetzung von 2-Brom-4,6-diaminopyridin-3-carbonitril (**2**) mit Anilin wird bereits erwähnt¹⁸. Das so gewonnene **8a** ist jedoch offensichtlich nicht rein erhalten worden, da es als gelbes Pulver beschrieben wird.

Durch eine modifizierte Darstellung gelingt es, **8a** wie erwartet als farblose Verbindung zu isolieren, welche dann den Azofarbstoff **8b** liefert.

Die Azofarbstoffe **5a–c**, **6** und **8b** sind intensiv gelb gefärbt. Wie in den beiden Patentschriften^{17,18} gezeigt wird, können durch Variation der Diazokomponente auch rubin- und scharlachrote Farbstoffe erhalten werden, welche ausgezeichnete Eigenschaften zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen Fasern sowie Folien besitzen.

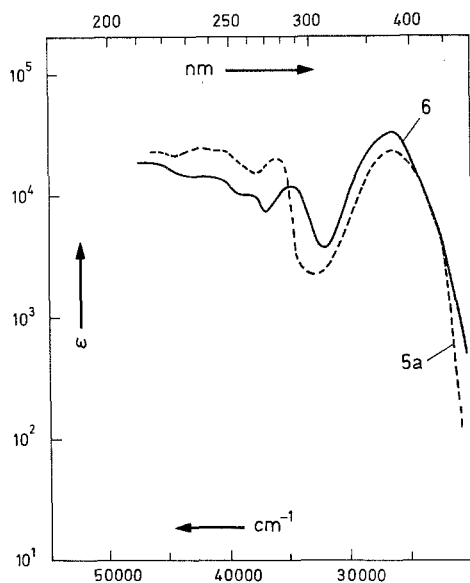


Abb. 3. UV-VIS-Spektrum der Azofarbstoffe **5a** und **6** in Ethanol

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Apparat nach Dr. *Tottoli* bestimmt und sind unkorrigiert. Für die Spektren wurden folgende Geräte verwendet: UV-Absorption: Perkin-Elmer Hitachi 200; IR: Perkin-Elmer 421-Spektral-photometer; $^1\text{H-NMR}$: Varian EM 360 A und XL 200 (*TMS* als innerer Standard).

4,6-Diamino-2-methoxy-3-pyridincarbonitril (**3a**)

a) In eine Lösung von 0,69 g Natrium (30 mmol) in 30 ml Methanol werden 2,13 g (10 mmol) **2** eingebracht und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Hierauf wird die Lösung zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Eiswasser versetzt und der Niederschlag aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1,4 g (85%, **3a**) farblose Nadeln vom Schmp. 176 °C (in Lit.¹⁷ als gelbes Pulver angeführt). $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ (164,2).

IR (KBr): 3 500, 3 430, 3 400, 3 360, 3 340, 3 240 (NH_2), 2 200 (CN), 1 655, 1 640 (NH_2 , Aromat) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (*DMSO-d*₆): 6,15 (s, NH_2), 5,30 (s, CH), 3,69 (s, OCH_3) ppm.

UV [*EtOH*, λ_{max} (lg ϵ): 280 sh (4,13), 270 (4,14), 224 nm (4,42).

b) In eine Lösung von 0,69 g Natrium (30 mmol) in 30 ml Methanol werden 1,32 g **1** (10 mmol) eingetragen und 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Eindunsten zur Trockne wird der Rückstand in Eiswasser aufgenommen und abgesaugt, Ausb. 1,4 g (87,5%) Isomerengemisch **3a** und **4a**. Durch Umkristallisation aus Wasser kann 0,6 g reines **3a** gewonnen werden. Der Rückstand kann auf Grund der verschiedenen *pK*-Werte getrennt werden (siehe **4a**).

Dünnschichtchromatographie: Laufmittel Ether/Petrolether 4:1, *R_f*-Wert für **3a** = 0,3, für **4a** = 0,6 (Kieselgel 60 Alufolien; Fa. Merck).

2,4-Diamino-6-methoxy-3-pyridincarbonitril (**4a**)

Eine Aufschlammung von 1,65 g des nach Vorschrift b) für **3a** erhaltenen Isomerengemisches wird, ohne es aus Wasser umzukristallisieren in 20 ml Wasser mit verd. Salzsäure auf einen *pH*-Wert von 3,1 eingestellt. Es wird kurz zum Sieden erhitzt und der *pH* nochmals auf 3,1 gebracht. Nun wird ungelöstes **3a** abgesaugt und das Filtrat zur Trockne gebracht. Den Rückstand digeriert man zweimal mit Aceton und saugt **4a**-Hydrochlorid ab (Ausbeute 56% **4a** · HCl). Durch Lösen in Wasser und Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat wird **4a** erhalten. Farblose Kristalle aus Wasser vom Schmp. 133 °C, Ausb. 37% **4a**. $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ (164,2).

IR (KBr): 3 430, 3 350, 3 230 (NH_2), 2 200 (CN), 1 630, 1 590 (Aromat, NH_2) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (*DMSO-d*₆): 6,29 (s, NH_2), 5,34 (s, CH), 3,75 (s, OCH_3) ppm.

UV [*EtOH*, λ_{max} (lg ϵ): 295 (3,88), 227 (4,49) nm.

4,6-Diamino-2-ethoxy-3-pyridincarbonitril (**3b**)

a) Die Darstellung erfolgt analog zu **3a**, Methode a) aus **2** mit Ethanol. Ausb. 1,6 g (90%), farblose Nadeln aus Ethanol vom Schmp. 166 °C. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (178,2).

IR (KBr): 3 460, 3 420, 3 380, 3 340, 3 230 (NH_2), 2 200 (CN), 1 640, 1 625 (NH_2 , Aromat) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 6,00 (s, NH_2), 5,20 (s, CH), 4,13 (q, OCH_2), 1,14 (t, CH_3) ppm.

b) Synthesevorschrift wie für **3a**, Methode b) aus **1** mit Ethanol, 68 h Erhitzen unter Rückfluß. Ausb. 1,4 g Isomergemisch **3b** und **4b**, die Abtrennung von **3b** erfolgt wie unter **4a** angegeben, Ausb. 60%.

2,4-Diamino-6-ethoxy-3-pyridincarbonitril (**4b**)

Nach Abtrennung des nach **3b**-Methode b) erhaltenen **3b** durch Digerieren mit Salzsäure bei pH 3,1 wird das Filtrat zur Trockne gebracht, mit Aceton extrahiert und der Rückstand abgesaugt. Ausb. 0,9 g (53%) **4b**-Hydrochlorid, mit Natriumhydrogencarbonat wird **4b** in einer Ausbeute von 0,6 g (36%) gewonnen. Farblose Kristalle aus Ethanol/Wasser vom Schmp. 158 °C. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (178,2).

IR (KBr): 3 470, 3 410, 3 360, 3 180 (NH_2), 2 200 (CN), 1 640, 1 625, 1 580 (NH_2 , Aromat) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 6,20 (s, NH_2), 5,31 (s, CH), 4,23 (s, OCH_2), 1,30 (t, CH_3) ppm.

4,6-Diamino-2-propoxy-3-pyridincarbonitril (**3c**)

a) Darstellung erfolgt analog zu **3a**, Methode a) aus **2** mit *n*-Propanol, Ausb. 1,1 g (81,5%), farblose Kristalle aus *n*-Propanol vom Schmp. 150 °C. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ (192,2).

IR (KBr): 3 460, 3 440, 3 380, 3 340, 3 230 (NH_2), 2 200 (CN), 1 640, 1 590, 1 560 (Aromat, NH_2) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 6,17 (s, NH_2), 5,40 (s, CH), 4,20 (t, OCH_2), 1,70 (q, CH_2), 0,98 (t, CH_3) ppm.

b) Synthesevorschrift wie unter **3a**, Methode b) aus **1** mit *n*-Propanol, Ausb. 0,5 g (26%).

4,6-Diamino-2-methoxy-5-phenylazo-3-pyridincarbonitril (**5a**)

a) 0,93 g (10 mmol) Anilin, 3,9 ml konz. Salzsäure und ein Gemisch von 40 g Wasser und Eis werden bei 0–5 °C mit 2,5 ml 4 *n* Natriumnitritlösung versetzt und zu einer Lösung von 1,64 g (10 mmol) 4,6-Diamino-2-methoxy-3-pyridincarbonitril (**3a**) in 25 ml Methanol langsam zugetropft. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und aus Ethanol oder Dioxan umkristallisiert. Ausb. 2,30 g (88,5% **5a**), Schmp. 116 °C. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}$ (268,3).

IR (KBr): 3 460, 3 300 (NH_2), 2 220 (CN), 1 615 (Aromat, NH_2) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 7,85 (m, 2 H u. 2 NH_2), 7,40 (m, 3 H), 3,90 (s, OCH_3) ppm.

UV [EtOH , λ_{max} (lg ϵ): 384 (4,34), 328 (4,38) nm.

b) 1,18 g (5 mmol) 2-Amino-1,1,3-tricyan-1-propen-3-on-phenylhydrazon (**7**) löst man in 150 ml Methanol und erhitzt 8 h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand wie oben umkristallisiert (Ausb. 0,5 g, 37%).

4,6-Diamino-2-ethoxy-5-phenylazo-3-pyridincarbonitril (**5b**)

Die Kupplung von **3b** erfolgt wie unter **5a** angegeben, Ausb. 2,3 g (82% **5b**), gelbe Kristalle aus Ethanol, Schmp. 206 °C. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}$ (282,3).

IR (KBr): 3 460, 3 330 (NH₂), 2 210 (CN), 1 610 (Aromat, NH₂) cm⁻¹.
¹H-NMR (DMSO-d₆): 8,10—7,30 (m, Aromat und 2 NH₂), 4,38 (q, OCH₂), 1,35 (t, CH₃) ppm.
 UV [EtOH, λ_{max} (lg ε)]: 384 (4,34), 243 (4,35) nm.

4,6-Diamino-5-phenylazo-2-propoxy-3-pyridincarbonitril (5c)

Die Kupplung von **3c** erfolgt wie unter **5a** angegeben, gelbe Kristalle aus Ethanol/Wasser vom Schmp. 151 °C, Ausb. 2,4 g (83%). C₁₅H₁₆N₆O (296,3).

IR (KBr): 3 460, 3 310 (NH₂), 2 220, 2 210 (CN), 1 610 (NH₂, Aromat) cm⁻¹.
¹H-NMR (DMSO-d₆): 7,85 (m, 2 H u. 2 NH₂), 7,45 (m, 3 H), 4,28 (t, OCH₂), 1,70 (m, CH₂), 0,98 (t, CH₃) ppm.
 UV [EtOH, λ_{max} (lg ε)]: 384 (4,33), 238 (4,37) nm.

2,4-Diamino-6-methoxy-5-phenylazo-3-pyridincarbonitril (6)

0,93 g (10 mmol) Anilin, 4,2 ml 6 n-HCl und 10 ml Wasser werden bei 0—5 °C mit 4 ml 2,5 n-Natriumnitritlösung versetzt und zu einer Lösung von 1,64 g (10 mmol) **4a** in 40 ml Wasser und 10 ml Methanol unter Zugabe von 1,0 g Natriumacetat langsam zugetropft (Anfangs-pH = 5,7, Endpunkt-pH = 4,1). Der gelbe Niederschlag wird nach 1 h abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert, Ausb. 2,3 g (88,5%), Schmp. 210 °C. C₁₃H₁₂N₆O (268,3).

IR (KBr): 3 480, 3 350 (NH₂), 2 210 (CN), 1 620 (Aromat, NH₂) cm⁻¹.
¹H-NMR (DMSO-d₆): 7,80—7,20 (m, Aromat und 2 NH₂), 3,93 (s, OCH₃) ppm.
 UV [EtOH, λ_{max} (lg ε)]: 374 (4,52) nm.

4,6-Diamino-2-phenylamino-3-pyridincarbonitril (8a)

2,13 g (10 mmol) **2** und 4,65 g (50 mmol) Anilin werden 10 min auf 140 °C erhitzt. Die auf 50 °C abgekühlte, tieforange Lösung wird mit 8 n Salzsäure angesäuert und der Niederschlag abgesaugt. Hierauf löst man in wenig Wasser und neutralisiert mit wäbrigem Ammoniak. Der entstandene farblose Niederschlag wird abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1,4 g (62%) farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 156 °C (147 °C laut Lit.¹⁷, als gelb geschrieben). C₁₂H₁₁N₅ (225,2).

IR (KBr): 3 460, 3 380, 3 340 (NH₂), 2 190 (CN) cm⁻¹.
¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆): 8,04 (s, NH), 7,60 (m, 2 H), 7,20 (m, 2 H), 6,90 (m, 1 H), 6,03 (s, 2 NH₂), 5,30 (s, CH) ppm.
 UV [EtOH, λ_{max} (lg ε)]: 301 (4,27), 260 (4,44), 226 (4,47) nm.

4,6-Diamino-2-phenylamino-5-phenylazo-3-pyridincarbonitril (8b)

0,93 g (10 mmol) Anilin werden in 40 ml Eiswasser mit 3,9 ml konz. Salzsäure und 2,5 ml 4 n-Natriumnitritlösung diazotiert und mit 2,25 g (10 mmol) **8a** in 30 ml Ethanol gekuppelt. Nach 2 h wird der Farbstoff abgesaugt und aus Ethanol/Wasser umkristall., Ausb. 2,30 g (70%), gelbe Kristalle **8b** vom Schmp. 209 °C. C₁₈H₁₅N₇ (327,4).

IR (KBr): 3 450, 3 405, 3 330, 3 290 (NH₂), 2 205 (CN), 1 600 (NH₂, Aromat) cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 8,75 (s, NH), 7,92—6,92 (m, 2 Phenyl und 2 NH_2) ppm.

UV [EtOH , λ_{max} (lg ϵ): 401 (4,49), 294 (4,27), 252 (4,26), 224 (4,44) nm.

Literatur

- ¹ 68. Mitt.: *Mittelbach M., Junek H., Kratky Ch.*, Liebigs Ann. Chem. **1983**, im Druck.
- ² *Schwander H. R.*, Dyes and Pigments **3**, 133 (1982).
- ³ *Koitz G., Fabian W., Schmidt H.-W., Junek H.*, Monatsh. Chem. **112**, 973 (1981).
- ⁴ *Fabian W.*, Monatsh. Chem. **112**, 1271 (1981).
- ⁵ *Carboni R. A., Coffman D. D., Howard E. G.*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2838 (1957).
- ⁶ *Metzger R., Oberdörfer J., Schwager C., Thielecke W., Boldt P.*, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 946.
- ⁷ *Albert A., Serjeant E. P.*, The Determination of Ionisation Constants, 2. Aufl. London: Chapman and Hall. 1971.
- ⁸ *Mason S. F.*, J. Chem. Soc. **1959**, 1247.
- ⁹ *Jaffé H. H., Doak G. O.*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4441 (1955).
- ¹⁰ *Murman R. K., Basolo F.*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3484 (1955).
- ¹¹ *Albert A., Phillips J. N.*, J. Chem. Soc. **1956**, 1294.
- ¹² *Clarke K., Rothwell K.*, J. Chem. Soc. **1960**, 1885.
- ¹³ *Albert A., Goldacre R., Phillips J.*, J. Chem. Soc. **1948**, 2240.
- ¹⁴ *Albert A.*, J. Chem. Soc. **1960**, 1020.
- ¹⁵ *Bates R. G., Hetzer H. B.*, J. Res. Natl. Bur. Std. **64 A**, 427 (1960).
- ¹⁶ *Rys P., Zollinger H.*, Leitfaden der Farbstoffchemie. Weinheim: Verlag Chemie. 1976.
- ¹⁷ *Ramanathan V.*, Ciba-Geigy AG. Ger. Offen. 2 263 007 (1973); Chem. Abstr. **90**, 73296 (1979).
- ¹⁸ *Portmann R.*, Ciba-Geigy AG. Ger. Offen. 29 22 227 (1979); Chem. Abstr. **92**, 199741 (1980).
- ¹⁹ *Hafez E. A. A., Khalifa M. A. E., Guda A. K. A., Elnagdi M. H.*, Z. Naturforsch. **35 b**, 485 (1980).