

WALTER RIED und ARTUR MEYER¹⁾

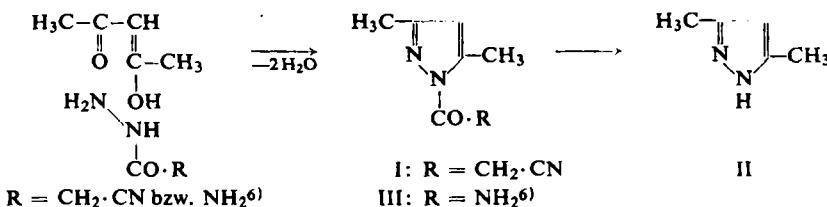
Über die Verwendung von Cyanacethydrazid zur Darstellung von Stickstoffheterocyclen, I

EINE EINFACHE SYNTHESE VON *N*-AMINO- α -PYRIDONENAus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.
(Eingegangen am 25. September 1957)

1.3-Diketone bilden mit Cyanacethydrazid in saurem Medium Pyrazolderivate, in Gegenwart von basischen Katalysatoren in alkohol. Lösung erfolgt Ringschluß zu *N*-Amino-pyridonen, deren Struktur u. a. durch Überführung in bekannte α -Pyridone mittels salpetriger Säure bewiesen wird. Die Reaktion läßt sich auch auf β -Ketosäureester, z. B. auf Acetessigester, übertragen.

Im Rahmen unserer Untersuchungen in der heterocyclischen Reihe sollte versucht werden, Cyanacethydrazid mit 1.3-Diketonen unter Ringschluß zu kondensieren; Ringschlußkondensationen mit 1.2-Diketonen sind bereits bekannt. Nach P. SCHMIDT und J. DRUEY²⁾ entstehen dabei substituierte Pyridazone. Bei Umsetzungen mit 1.3-Diketonen bilden sich nach P. PAPINI, S. CHECCHI und M. RICHI³⁾ nur Hydrazone. Ringschlußkondensationen von Cyanacethydrazid mit 1.3-Diketonen sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden. Kondensiert man Cyanacethydrazid mit Acetylacetone in der Kälte mit verdünnter Mineralsäure als Katalysator, entsteht 1-Cyanacetyl-3.5-dimethyl-pyrazol (I). Schon beim Kochen mit Alkohol oder Wasser wird der Cyanacetylrest abgespalten. Das entstehende 3.5-Dimethyl-pyrazol (II)⁴⁾ wurde als Pikrat⁵⁾ isoliert und durch Misch-Schmelzpunkt mit einer authentischen Probe der Verbindung identifiziert. II entsteht auch, wenn die Kondensation in der Schmelze durchgeführt wird.

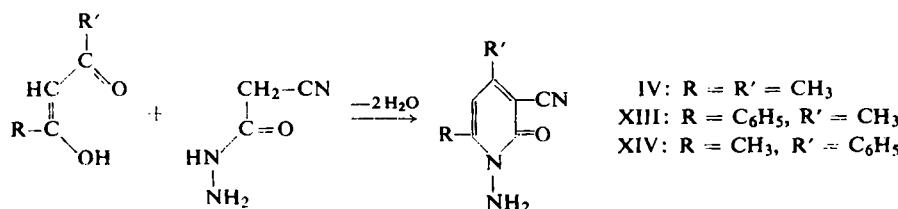
Die Reaktion verläuft in Analogie zur Darstellung 1-acylierter Pyrazole aus 1.3-Diketonen und Säurehydraziden, z. B. der Synthese von 1-Aminoformyl-3.5-dimethyl-pyrazol (III)⁶⁾ aus Acetylacetone und Semicarbazid.



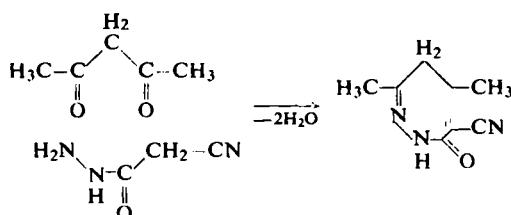
Anders verlaufen dagegen die Umsetzungen mit 1.3-Diketonen im alkalischen Medium. Aus Cyanacethydrazid und Acetylaceton entsteht in alkohol. Lösung bei

¹⁾ A. MEYER, Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1957.²⁾ Helv. chim. Acta 37, 134 [1954]. ³⁾ Gazz. chim. ital. 84, 769 [1954].⁴⁾ R. v. ROTHENBURG, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 1097 [1894].⁵⁾ L. KNORR und G. D. ROSENGARTEN, Liebigs Ann. Chem. 279, 237 [1894].⁶⁾ TH. POSNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3973 [1901].

Verwendung von Natriumamid, Natriumäthylat, Diäthylamin oder Piperidin als Katalysator überraschenderweise das 1-Amino-2,4-dimethyl-5-cyan-pyridon-(6) (IV).

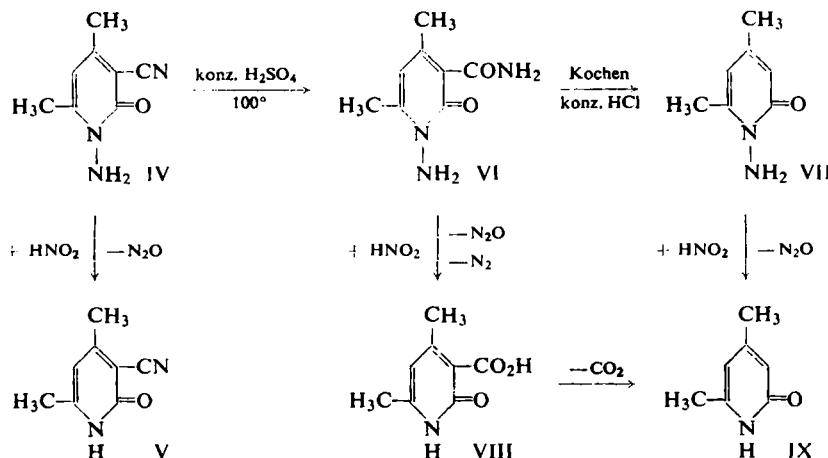


Wir hatten zunächst angenommen, daß Cyanacetimidamid mit seinem basischeren Stickstoff, mit der primären Aminogruppe, unter Ringschluß mit der Carbonylgruppe des Diketons unter Bildung eines Siebenringes reagieren würde.



Folgende Reaktionen sprechen jedoch eindeutig für Formel IV:

1. IV spaltet bei der Einwirkung von salpetriger Säure Distickstoffoxyd ab und geht in das bereits bekannte 2,4-Dimethyl-5-cyan-pyridon-(6) (V)⁷⁻¹⁰ über. Ebenso verhalten sich die Verseifungsprodukte VI und VII. Das aus IV durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entstehende Amid VI spaltet bei der



7) J. CH. BARDHAN, J. chem. Soc. [London] 1929, 2223.

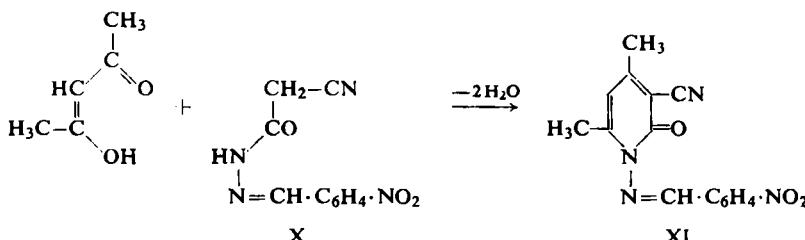
8) I. GUARESCHI, C. 1899 I, 289.

9) I. GUARESCHI und E. GRANDE, C. 1899 II, 440.

10) H. M. WAGTENDONK und J. P. WIBAUT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 61, 728 [1942].

Einwirkung von salpetriger Säure ebenfalls Distickstoffoxyd ab. Gleichzeitig wird die Säureamidgruppe unter Entwicklung von Stickstoff in die freie Säure VIII¹¹⁾ übergeführt. Das durch Kochen von VI mit konz. Salzsäure oder von IV mit konz. Schwefelsäure entstehende 1-Amino-2,4-dimethyl-pyridon-(6) (VII) wird durch salpetrige Säure zu IX^{9,11)} desaminiert. Diese Verbindungen hatten wir auch erhalten, als wir ohne Kenntnis der Struktur von Verbindung VIII diese zu IX decarboxylierten, eine Reaktion die bereits beschrieben ist¹¹⁾.

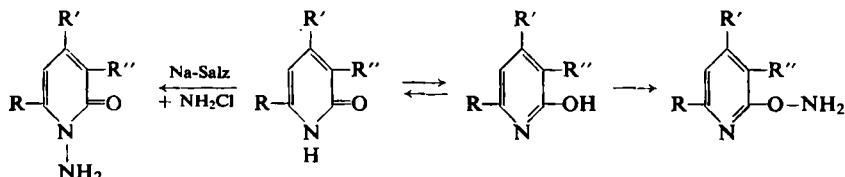
2. Blockiert man die primäre Aminogruppe des Cyanacethydrazids zunächst mit *p*-Nitro-benzaldehyd (X) und kondensiert dann mit überschüssigem Acetylaceton unter Verwendung von Diäthylamin als Katalysator, so erhält man 1-[*p*-Nitro-benzyliden-amino]-2,4-dimethyl-5-cyan-pyridon-(6) (XI), das mit dem Kondensationsprodukt aus IV und *p*-Nitro-benzaldehyd identisch ist.



Ebenso entsteht 1-Acetylamino-2,4-dimethyl-5-cyan-pyridon-(6) sowohl aus Acetyl-cyanacethydrazid und Acetylaceton als auch aus IV und Acetanhydrid.

3. Die Verbindung IV ist auch aus 2,4-Dimethyl-5-cyan-pyridon-(6) und Chloramin zugänglich. Wir fanden diese Reaktion unabhängig von K. HOEGERLE und H. ERLENMEYER¹²⁾, die α -Pyridon mit Chloramin zu 1-Amino-pyridon-(2) (XII) umsetzten.

Bei der Umsetzung von Pyridonen mit Chloramin kann grundsätzlich die *N*-Amino- oder die *O*-Amino-Verbindung entstehen. Hoegerle und Erlenmeyer geben der Verbindung die Struktur XII auf Grund ihrer physikalischen Daten, während wir den Konstitutionsbeweis auf rein chemischem Wege führen.



XII: R = R' = R'' = H

IV: R = R' = CH₃, R'' = CN

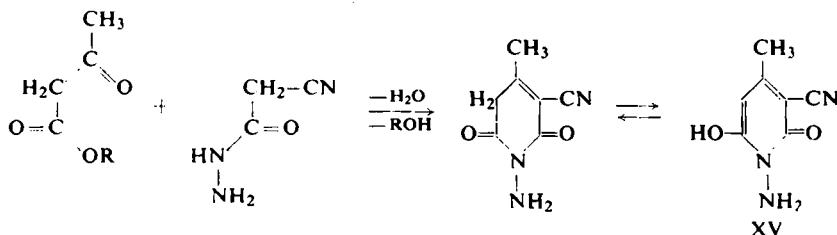
Außer Acetylaceton wurden Benzoylaceton und Dibenzoylmethan mit Cyanacethydrazid unter den erwähnten Bedingungen kondensiert. Die Reaktionen verlaufen

¹¹⁾ E. KNOEVENAGEL und W. CREMER, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2390 [1902].

¹²⁾ Helv. chim. Acta **39**, 1203 [1956].

analog. Mit Benzoylaceton als unsymmetrischer Verbindung erhielten wir die erwarteten zwei Isomeren, das 1-Amino-2-phenyl-4-methyl-5-cyan-pyridon-(6) (XIII) als Hauptprodukt und 1-Amino-2-methyl-4-phenyl-5-cyan-pyridon-(6) (XIV) als Nebenprodukt.

Sämtliche dargestellten 1-Amino-Verbindungen geben mit Aldehyden gut kristallisierende Verbindungen, die auf ihre physiologische Wirksamkeit untersucht werden sollen. Die Kondensationen werden entsprechend der Umsetzung von IV mit *p*-Nitro-benzaldehyd, die als Beispiel im Versuchsteil beschrieben ist, durchgeführt (Tab. 1). Acetessigester reagiert mit Cyanacethydrazid analog unter Bildung von 1-Amino-2-hydroxy-4-methyl-5-cyan-pyridon-(6) (XV).



Als Konstitutionsbeweis dient das Verhalten gegen salpetrige Säure (mit der es unter Entwicklung von Distickstoffoxyd reagiert) und die Kondensation der primären Aminogruppe mit Benzaldehyd.

Wir danken dem FONDS DER CHEMIE für die Unterstützung unserer Arbeit. Frau H. SPIETSCHKA, Frl. D. DETIG sowie Herrn M. GEBHARDT danken wir für die Anfertigung der Mikroanalysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

1-Cyanacetyl-3,5-dimethyl-pyrazol (I): Zu einer Lösung von 4 g (0.04 Mol) Cyanacethydrazid in 20 ccm verd. Salzsäure wird unter Kühlung mit fließendem Wasser eine Mischung von 4 g (0.04 Mol) Acetylaceton und 5 ccm Alkohol gegeben. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weißer Kristallbrei ab. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 5 g. Aus Tetrachlorkohlenstoff weiße, derbe Kristalle vom Schmp. 118 – 121°.

C₈H₉ON₃ (163.8) Der. C 58.88 H 5.56 N 25.75 Gef. C 59.19 H 5.93 N 25.14

Die oben beschriebene Verbindung wird 5 Min. mit Alkohol gekocht, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit wässriger Pikrinsäurelösung versetzt. Das ausfallende *Pikrat des 3,5-Dimethyl-pyrazols* wird aus Wasser umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 165° (Lit.⁴⁾: 165°).

3,5-Dimethyl-pyrazol (II): 4 g Acetylaceton und 4 g Cyanacethydrazid werden in einem offenen Kolben 1 Stde. auf etwa 170° erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze zu einem braunen Kristallkuchen. Rohausb. 3.5 g. Aus Wasser weiße Tafeln vom Schmp. 106 – 107° (Lit.⁴⁾: 105 bis 108°).

*) Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

1-Amino-2,4-dimethyl-5-cyan-pyridon-(6) (IV): Man löst 49.5 g (0.5 Mol) *Cyanacethydrazid* in 175 ccm siedendem Alkohol, läßt die Lösung etwas abkühlen, so daß das *Cyanacethydrazid* gerade noch in Lösung bleibt, und versetzt mit 50 g (0.5 Mol) *Acetylaceton* und 5 ccm Diäthylamin. Die bald einsetzende Reaktion bringt den Alkohol zum Sieden. Die Lösung färbt sich leicht rot. Sobald die Reaktion nachläßt, wird auf dem Wasserbad etwa 10 Min. rückfließend gekocht. Beim Erkalten scheiden sich blaßgelbe Nadeln ab (häufig auch schon während des Kochens). Rohausb. 65.6 g (81 % d. Th.). Aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 174°.

$C_8H_9ON_3$ (163.2) Ber. C 58.88 H 5.56 N 25.75 Gef. C 58.41 H 5.69 N 25.95

1-(p-Nitro-benzyliden-amino)-2,4-dimethyl-5-cyan-pyridon-(6) (XI): a) 0.82 g (0.005 Mol) IV werden in der benötigten Menge Eisessig heiß gelöst und mit einer alkohol. Lösung von 0.75 g (0.005 Mol) *p-Nitro-benzaldehyd* versetzt. Man gibt verd. Salzsäure zu, bis ein gelber Niederschlag ausfällt. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmp. 258°.

$C_{15}H_{12}O_3N_4$ (296.3) Ber. N 18.91 Gef. N 19.25

b) 1 g X wird in 3 ccm *Acetylaceton* heiß gelöst, mit 0.5 ccm Diäthylamin versetzt und kurz aufgekocht. Beim Abkühlen scheiden sich gelbe Kristalle ab. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmp. 258°.

1-Acetylamino-2,4-dimethyl-5-cyan-pyridon-(6): a) 1.3 g IV werden in überschüss. *Acetanhydrid* heiß gelöst und die Lösung kurz aufgekocht. Beim Abkühlen scheidet sich die Acetylverbindung in derben, weißen Kristallen ab, Rohausb. 1.75 g. Aus Wasser weiße Nadeln vom Schmp. 208 – 209°.

$C_{10}H_{11}O_2N_3$ (205.2) Ber. C 58.33 H 5.40 Gef. C 59.09 H 5.80

b) 1 g *Acetyl-cyanacethydrazid* wird in überschüssigem *Acetylaceton* heiß gelöst, die Lösung mit etwas Diäthylamin versetzt und kurz aufgekocht. Beim Abkühlen scheiden sich derbe Kristalle ab. Aus Wasser weiße Nadeln vom Schmp. 208 – 209°.

2,4-Dimethyl-5-cyan-pyridon-(6) (V): 1 g IV wird in Eisessig heiß gelöst und mit überschüss. wäßriger Nitritlösung versetzt. Unter lebhafter Entwicklung von Distickstoffoxyd (das einen glimmenden Fichtenspan zum Entflammen bringt) fällt V als weißer Niederschlag aus. Aus Eisessig weiße Nadeln vom Schmp. 286° (Lit.⁷): 289°.

1-Amino-2,4-dimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(5)-amid (VI): 40 g IV, gelöst in 100 ccm konz. Schwefelsäure, werden auf dem Wasserbad im offenen Kolben 5 Stdn. erwärmt. Nach dem Abkühlen wird auf 200 g Eis gegossen und mit konz. Ammoniak vorsichtig neutralisiert. Das Säureamid fällt als dicker, weißer Niederschlag aus. Rohausb. 41.1 g. Aus Wasser lange, weiße Nadeln vom Schmp. 215°.

$C_8H_{11}O_2N_3$ (181.2) Ber. C 53.03 H 6.12 N 23.19 Gef. C 53.31 H 6.4 N 22.8

0.9 g VI werden in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit überschüss. Natriumnitritlösung versetzt. Es setzt eine lebhafte Gasentwicklung ein. Man erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad und fällt mit Wasser VII als weißen Niederschlag aus. Aus Wasser lange, weiße Nadeln, die bei 249° unter Decarboxylieren schmelzen (Lit.¹¹): 254°.

1-Amino-2,4-dimethyl-pyridon-(6) (VII): a) 20 g IV werden mit 30 ccm 90-proz. Schwefelsäure auf kleiner Flamme erhitzt. Die Lösung färbt sich braun, und bald setzt die Decarboxylierung ein. Nach 3 Stdn. läßt man das Reaktionsgemisch abkühlen, gießt in Eiswasser und neutralisiert mit Ätznatron, bis eine Probe der Extraktionslösung beim Einleiten von HCl keine Fällung mehr gibt. Das mit geglühtem Natriumsulfat getrocknete Lösungsmittel wird

auf dem Wasserbad i. Vak. der Wasserstrahlpumpe abdestilliert. Rohausbeute: 8.9 g. Aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 89 – 90°.



b) 5 g *VI* werden mit 20 ccm konz. Salzsäure rückfließend 3 Stdn. gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich das Hydrochlorid von *VII* in weißen Nadeln ab. Man löst es durch Zugabe von Wasser, neutralisiert mit Natriumhydroxyd und arbeitet auf, wie bei a) angegeben. Weiße Nadeln vom Schmp. 89 – 90°. Rohausb. 2.9 g.

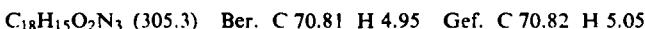
Die salzaure Lösung von *VII* reagiert mit Natriumnitrit unter Entwicklung von Distickstoffoxyd. Nach beendeter Reaktion wird mit Natronlauge neutralisiert und das entstandene *IX* mit Chloroform extrahiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 180° (Lit.¹¹): 180°.

1-Amino-2,4-diphenyl-5-cyan-pyridon-(6): 5.6 g (0.025 Mol) *Dibenzoylmethan* und 2.5 g (0.025 Mol) *Cyanacethydrazid* werden in 30 ccm Alkohol heiß gelöst und mit mehreren Spatelspitzen Natriumamid versetzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch 3 Tage im Tiefkühlschrank stehengelassen. Es scheidet sich eine gelbe Substanz ab, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Rohausb. 3.1 g. Aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 176.5 – 177°.



Eine Lösung der oben beschriebenen Verbindung in heißem Eisessig wird mit überschüss. wässriger Natriumnitritlösung versetzt. Unter lebhafter Entwicklung von Distickstoffoxyd fällt *2,4-Diphenyl-5-cyan-pyridon-(6)* als weißer Niederschlag aus. Aus verd. Essigsäure weiße Nadeln vom Schmp. 313 – 314° (Lit.¹³): 313 – 315°.

1-Amino-2,4-diphenyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(5)-amid: Analog der Darst. von *VI* werden 1.8 g *1-Amino-2,4-diphenyl-5-cyan-pyridon-(6)* in 15 ccm konz. Schwefelsäure 3 Stdn. erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in Eiswasser gegossen und mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht. Das Amid fällt als gelber Niederschlag aus. Rohausb. 1.1 g. Nach Umkristallisieren aus viel Wasser erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 221 – 222°.

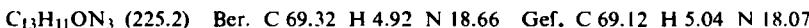


Beim Versetzen der konz. schwefelsauren Lösung mit Natriumnitritlösung auf dem Wasserbad entsteht *2,4-Diphenyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(5)*. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmp. 252 – 253° (Zers.) (Lit.¹⁴): 253° (Zers.)).

1-Amino-2-phenyl-4-methyl-5-cyan-pyridon-(6) (*XIII*): 6.5 g (0.04 Mol) *Benzoylacetone* werden in 20 ccm Alkohol heiß gelöst und mit 4 g (0.04 Mol) *Cyanacethydrazid* versetzt. Sobald sich das *Cyanacethydrazid* gelöst hat, gibt man eine Spatelspitze Natriumamid zu. Das Reaktionsgemisch färbt sich rot. Man läßt erkalten und stellt über Nacht in den Eisschrank. Es scheiden sich gelbe Kristalle ab. Rohausb. 4.3 g. Aus Alkohol weiße Tafeln vom Schmp. 238 – 239.5°. Die Mutterlauge wird, wie nachstehend beschrieben, weiter verarbeitet.



1-Amino-2-methyl-4-phenyl-5-cyan-pyridon-(6) (*XIV*): Versetzt man die oben erhaltene Mutterlauge vorsichtig mit Wasser, so scheidet sich eine gelbe Substanz ab. Rohausb. 0.8 g. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dioxan unter Zusatz von Tierkohle erhält man Tafeln mit schwach gelbem Oberflächenglanz, die bei 206 – 207° schmelzen.



¹³) E. P. KOHLER und B. L. SOUTHER, J. Amer. chem. Soc. **44**, 2903 [1922].

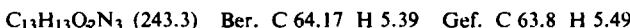
¹⁴) E. P. KOHLER, A. GRAUSTEIN und D. R. MERRIL, J. Amer. chem. Soc. **44**, 2536 [1922].

2-Phenyl-4-methyl-5-cyan-pyridon-(6) entsteht, wenn man eine Lösung von *1-Amino-2-phenyl-4-methyl-5-cyan-pyridon-(6)* in heißem Eisessig mit überschüss. Natriumnitritlösung versetzt. Aus verd. Essigsäure weiße Nadeln vom Schmp. 304 – 306° (Zers.) (Lit.⁷): 310° (Zers.).

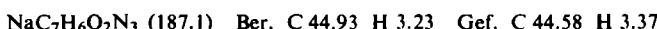
2-Methyl-4-phenyl-5-cyan-pyridon-(6) entsteht ebenso aus *1-Amino-2-methyl-4-phenyl-5-cyan-pyridon-(6)*. Weiße Nadeln, die ab 257° sintern und bei 266° schmelzen (Lit.: 249^{o7}), 266 – 267° (15).

1-Amino-2-phenyl-4-methyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(5)-amid: 1 g *XIII* wird mit 5 ccm konz. Schwefelsäure 5 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in Eiswasser gegossen und mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht.

Das Amid fällt als weißer Niederschlag aus. Rohausb. 0.55 g. Aus Wasser weiße Nadeln vom Schmp. 196 – 197°.



1-Amino-2-hydroxy-4-methyl-5-cyan-pyridon-(6) (*XV*): 2 g (0.02 Mol) *Cyanacethydrazid* löst man heiß in 20 ccm Alkohol, läßt die Lösung abkühlen, so daß das *Cyanacethydrazid* gerade noch gelöst bleibt, und versetzt vorsichtig mit 2.6 g (0.02 Mol) *Acetessigester* sowie 0.8 g (0.02 Mol) Natriumamid. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weißer, krist. Niederschlag ab, der abgesaugt und aus verd. Natronlauge umkristallisiert wird. Rohausb. 3.2 g. Weiße Nadeln, Zers.-P. 340°.



Beim Versetzen des Natriumsalzes mit verd. Salzsäure löst sich die Substanz zunächst, und bald scheidet sich die Säure als krist. Niederschlag ab. Aus wenig Methanol weiße Nadeln, die sich bei 196 – 202° zersetzen. Die Säure kristallisiert mit 1 Mol. Methanol. Sie ist besonders in feuchtem Zustand empfindlich gegen Sauerstoff. An der Luft färbt sie sich nach einiger Zeit blau.



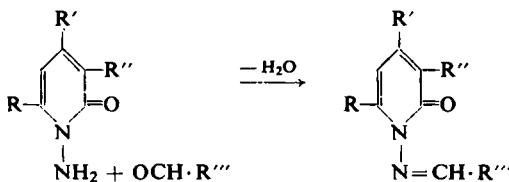
*1-*Benzyliden-amino*-2-hydroxy-4-methyl-5-cyan-pyridon-(6)*: Zu einer alkohol. Lösung von *XV* wird tropfenweise unter gutem Umschütteln die berechnete Menge *Benzaldehyd* zugegeben. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung des bereits analysenreinen Kondensationsproduktes. Graue Nadeln vom Schmp. 220 – 222°.



Umsetzung von Chloramin mit 2,4-Dimethyl-5-cyan-pyridon-(6) (*V*): In 100 ccm 2*n* NaOH wird unter Eiskühlung so lange Chlor eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 6 g beträgt. 59 ccm (0.05 Mol) dieser alkalischen Hypochloritlösung werden unter Eiskühlung mit einer Mischung von 11.2 ccm 25-proz. Ammoniak (0.15 Mol), 60 ccm Wasser und 0.2 g Gelatine versetzt. Man läßt 1 Stde. unter Eiskühlung stehen. Nach Zugabe von 7.4 g (0.05 Mol) *V* und einer konz. wäßrigen Lösung von 2 g (0.05 Mol) Natriumhydroxyd wird das Reaktionsgemisch 1 Stde. unter Eis-Kochsalz-Kühlung gerührt. *V* scheidet sich als schwach gelbe, schaumige Masse ab. Nach 24 stdg. Aufbewahren im Eisschrank beträgt die Ausbeute an gelb gefärbtem Rohprodukt 2.3 g. Aus Alkohol weiße Nadeln, die mit der durch alkalische Kondensation von Acetylaceton und *Cyanacethydrazid* gewonnenen Verbindung *IV* in Schmp. und Misch-Schmp. übereinstimmen.

¹⁵⁾ G. ISSOGLIO, C. 1905 II, 336.

Tab. 1. Übersicht über die dargestellten cyclischen Hydrazone



R	R'	R''	R'''	Aussehen und Schmp.	Summenformel Mol.-Gew.	Analyse
-CH ₃	-CH ₃	-CN		weiße Nadeln 183 - 185° (Zers.)	C ₁₃ H ₁₁ O ₂ N ₃ (241.4)	Ber. C 64.72 H 4.60 Gef. C 64.72 H 5.11
-CH ₃	-CH ₃	-CN	-C ₆ H ₄ ·NO ₂ (p)	gelbe Nadeln 258°	C ₁₅ H ₁₂ O ₃ N ₄ (296.3)	Ber. N 18.91 Gef. N 19.25
-CH ₃	-CH ₃	-CN	-C ₆ H ₄ ·OH(<i>o</i>)	weiße Nadeln 230 - 233° (Zers.)	C ₁₅ H ₁₃ O ₂ N ₃ (267.3)	Ber. C 67.40 H 4.90 Gef. C 67.38 H 5.18
-CH ₃	-CH ₃	-CN		gelbe Nadeln 274°	C ₂₀ H ₁₄ ON ₄ S (358.4)	Ber. N 15.63 Gef. N 15.24
-CH ₃	-CH ₃	-CONH ₂	-C ₆ H ₅	weiße Nadeln 208 - 209°	C ₁₅ H ₁₅ O ₂ N ₃ (269.3)	Ber. N 15.61 Gef. N 15.43
-CH ₃	-CH ₃	-CONH ₂	-C ₆ H ₄ ·OCH ₃ (<i>p</i>)	weiße Nadeln 231 - 232°	C ₁₆ H ₁₇ O ₃ N ₃ (299.3)	Ber. C 64.20 H 5.73 Gef. C 63.81 H 5.73
-CH ₃	-CH ₃	-CONH ₂		gelbe Nadeln 284°	C ₂₀ H ₁₆ O ₂ N ₄ S (376.4)	Ber. N 14.89 Gef. N 14.53
-CH ₃	-CH ₃	-H	-C ₆ H ₄ ·NO ₂ (<i>p</i>)	gelbe Nadeln 189 - 190°	C ₁₄ H ₁₃ O ₃ N ₃ (271.3)	Ber. C 61.98 H 4.83 Gef. C 61.77 H 4.68
-CH ₃	-CH ₃	-H		gelbe Nadeln 230°	C ₁₉ H ₁₅ ON ₃ S (333.4)	Ber. N 12.60 Gef. N 12.22
-C ₆ H ₅	-CH ₃	-CN	-C ₆ H ₄ ·NO ₂ (<i>p</i>)	gelbe Nadeln 174 - 175°	C ₂₀ H ₁₄ O ₃ N ₄ (358.3)	Ber. C 67.04 H 3.94 Gef. C 67.06 H 4.25
-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-CN	-C ₆ H ₄ ·NO ₂ (<i>p</i>)	gelbe Nadeln 194 - 195°	C ₂₅ H ₁₆ O ₃ N ₄ (420.4)	Ber. C 71.42 H 3.84 Gef. C 71.07 H 3.87