

RICHARD R. SCHMIDT

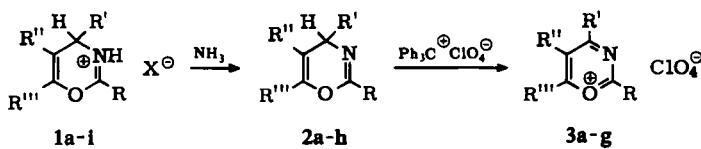
# Eine neue Synthese von arylsubstituierten 3-Aza-pyrylium-Salzen und ihre Umsetzung mit CH-aciden Verbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 27. April 1965)

Die Umsetzung der aus 4*H*-1,3-Oxazinen und Tritiyperchlorat gewonnenen 3-Aza-pyrylium-perchlorate mit CH-aciden Verbindungen führt zu substituierten *cis-trans*-isomeren Butadien-Derivaten, die thermisch und teilweise durch Einwirkung von Triäthylamin außerordentlich leicht zu Pyridin-Derivaten cyclisieren. Die Umsetzung von 4-Methylmercapto-2-aryl-5,6-tetramethylen-3-aza-pyrylium-jodiden mit Malodinitril lieferte die analogen substituierten Isochinolin-Derivate. Es liegt hier ein neuer Pyridin-Ringschluß einer ungesättigten 5-Kohlenstoffkette vor.

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde die Synthese eines arylsubstituierten 3-Aza-pyrylium-Salzes aus *N*-Aroyl-aroylimidchlorid, Arylacetylen und Zinn(IV)-chlorid beschrieben. Es ist nun gelungen, ein zweites, allgemein anwendbares Verfahren zur Herstellung von 3-Aza-pyrylium-Salzen zu entwickeln. Ausgehend von den schon beschriebenen<sup>1)</sup> substituierten 4*H*-1,3-Oxazinium-Salzen (**1**) (vgl. Tab. 1), die mit halbkonz. Ammoniak in die entsprechenden 4*H*-1,3-Oxazine (**2**) (vgl. Tab. 2) übergeführt werden, kann durch Einwirkung von äquimolekularen Mengen Tritiyperchlorat in absol. Acetonitril bei Raumtemperatur das analoge 3-Aza-pyrylium-perchlorat (**3**) in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden (vgl. Tab. 3).



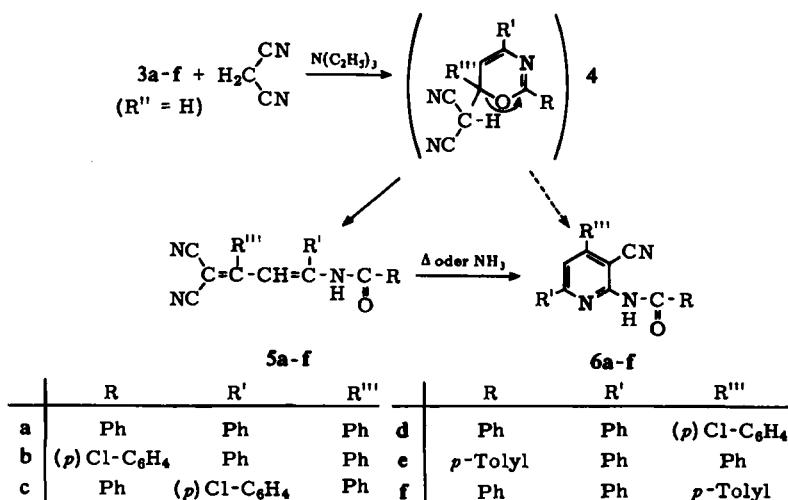
	R	R'	R''	R'''
a	Ph	Ph	H	Ph
b	( <i>p</i> ) Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	H	Ph
c	Ph	( <i>p</i> ) Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	Ph
d	Ph	Ph	H	( <i>p</i> ) Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
e	<i>p</i> -Tolyl	Ph	H	Ph

	R	R'	R''	R'''
f	Ph	Ph	H	<i>p</i> -Tolyl
g	Ph	H	H	Ph
h	Ph	H	Ph	Ph
i	Ph	H	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

<sup>1)</sup> R. R. Schmidt, Chem. Ber. **98**, 334 (1965).

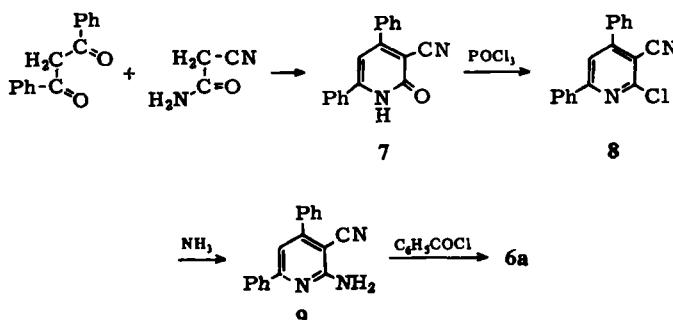
Die 4*H*-1,3-Oxazine (2) und ihre Salze (1) zeigen die für sie charakteristischen<sup>2)</sup> C=C-Valenzschwingungen im Bereich von 1680–1695/cm (Tabb. 1 und 2). Die 3-Aza-pyrylium-perchlorate (3) sind gelb und zeigen im Bereich von 394 bis 419 m $\mu$ , je nach den Substituenten, intensive Absorptionsmaxima (vgl. Tab. 3). Die Spektren wurden in absol. Acetonitril aufgenommen. Eine Fluoreszenz ist im Vergleich zu den entsprechenden Pyryliumsalzen – wenn überhaupt – nur schwach wahrzunehmen.

Nach der Umsetzung von 3a mit Ammoniak und Hydrazin zu 2,4,6-Triphenylpyrimidin bzw. 3,5-Diphenyl-pyrazol<sup>1)</sup> sollte zunächst die Reaktion mit CH-aciden Verbindungen untersucht werden, was im Hinblick auf die analogen Umsetzungen von Pyryliumsalzen besonders interessant erschien<sup>3)</sup>. Bei der Umsetzung von 3a–f mit äquimolekularen Mengen Malodinitril und einem geringen Überschuß an Triäthylamin in absol. Acetonitril (Verfahren A) wurden jeweils zwei isomere Produkte, eine gelbe, niedrigschmelzende Substanz (5a–f) und eine farblose, höherschmelzende (6a–f) isoliert (vgl. Tab. 4).



Die Struktur der Verbindungen 6a–f konnte durch unabhängige Synthese von 6a bewiesen werden. 2-Hydroxy-4,6-diphenyl-3-cyan-pyridin (7) wurde analog zu 2-Hydroxy-4,6-dimethyl-5-cyan-pyridin<sup>4–6)</sup> aus Dibenzoylmethan und Cyanacetamid synthetisiert und in die entsprechende 2-Chlor- und 2-Amino-Verbindung umgewandelt, wie für analoge Pyrimidinderivate beschrieben<sup>7)</sup>. Die Benzoylierung von 9 zu 6a

- 2) Z. Eckstein und T. Urbanski in A. R. Katritzky „Advances in Heterocyclic Chemistry“, Bd. 2, S. 339, Academic Press, New York und London 1964.
- 3) Zusammenfassung: K. Dimroth, Angew. Chem. 72, 331 (1960) bzw. K. Dimroth in W. Foerst „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie“, Bd. III, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1961.
- 4) J. C. Bandhan, J. chem. Soc. [London] 1929, 2223.
- 5) H. M. van Wagendonk und J. P. Wibaut, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 61, 728 (1942).
- 6) J. P. Wibaut, J. H. Uhlenbroek, E. C. Koogman und D. K. Kettenes, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 79, 481 (1960).
- 7) R. R. Schmidt, Chem. Ber. 98, 346 (1965).



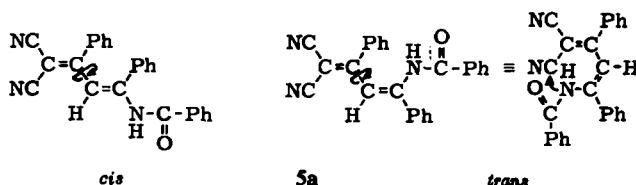
gelang nach *Wibaut* und *Kraay*<sup>8)</sup> mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin. Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum bewiesen die Identität der Verbindungen.

Da durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Einwirkung von Spuren Triäthylamin (siehe unten) aus **5a–f** die Verbindungen **6a–f** erhalten werden können (neuer Pyridinringschluß einer ungesättigten 5-Kohlenstoffkette<sup>9)</sup>), ist die Struktur der Verbindungen **5a–f** gesichert. Sie entstehen durch nucleophilen Angriff des Malodinitril-Anions an der elektropositivsten Stelle der 3-Aza-pyrylium-Salze **3**, der 6-Stellung. Als Zwischenprodukt entsteht **4**, das sich in **5** umlagert. Die Tatsache, daß der nucleophile Angriff des Carbanions ausschließlich in 6-Stellung erfolgt, wird dadurch unterstrichen, daß bei der Umsetzung der drei isomeren Verbindungen **3b–d** in nahezu quantitativer Ausbeute die untereinander verschiedenen (Schmp., Misch-Schmp. und UV-Spektrum) Verbindungen **5b–d** und **6b–d** entstehen (vgl. Tab. 4). Selbst so geringe Strukturunterschiede wie zwischen **5b**, **c** und **d** haben auf die Lage der UV-Absorptionsmaxima einen Einfluß.

Da bei der Umsetzung von **3a** mit Malodinitril in absol. Acetonitril und einem minimalen Unterschluß an Triäthylamin (Verfahren B, vgl. Tab. 5) nur Verbindung **5a** in 85-proz. Ausbeute isoliert werden konnte, ist anzunehmen, daß das Entstehen der Verbindungen **6a–f** neben **5a–f** nach Vorschrift A auf die Anwesenheit des geringen Überschusses an Triäthylamin zurückzuführen ist. Dies konnte dadurch bestätigt werden, daß die nach Verfahren B erhaltene Verbindung **5a** in absol. Acetonitril auf Zusatz von Spuren Triäthylamin innerhalb von wenigen Minuten **6a** lieferte. Überraschenderweise konnte auf diese Art unabhängig von der Reaktionszeit nicht mehr als 35–42 % des eingesetzten **5a** in **6a** umgewandelt werden; auch der Zusatz verschiedener Mengen Triäthylamin hatte auf das Ergebnis keinen Einfluß (vgl. Tab. 6). Die Tatsache jedoch, daß das nach dieser Behandlung von **5a** mit Triäthylamin zurückgewonnene **5a** und ebenso das nach Verfahren A neben **6a** erhaltene **5a** mit Triäthylamin nicht mehr in **6a** umgewandelt werden konnte, legt den Gedanken an das Auftreten von stabilen *cis-trans*-isomeren Butadien-Derivaten nahe (*cis-5a* und *trans-5a*).

8) J. P. Wibaut und G. M. Kraay, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **42**, 1084 (1923).

9) J. Brody und P. R. Ruby in E. Klingsberg „Pyridine and its Derivatives“, Bd. I, S. 273–345, Interscience Publishers, Inc., New York 1960.



Unter der Annahme freier Rotation um die mittlere C—C-Bindung gestattet nur *trans*-**5a** den nucleophilen Angriff des Amidstickstoffs an einer der beiden Nitrilgruppen und damit den für die Pyridinbildung (**6a**) erforderlichen Reaktionsschritt. Demnach ist das nicht umgesetzte **5a** reines *cis*-**5a** und das Ausgangsprodukt ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-**5a**.

Die Kernresonanzspektren von *cis*-**5a** und dem nach Verfahren B erhaltenen Gemisch aus *cis*- und *trans*-**5a** in CDCl<sub>3</sub> und DMSO bestätigten die Richtigkeit dieser These (Abbildung 1 und 2). In Abbild. 1b und 2b treten neben den Banden bei 6.51 bzw. 7.02 ppm, die auch in den Abbild. 1a und 2a vorhanden sind und dem *cis*-**5a**-

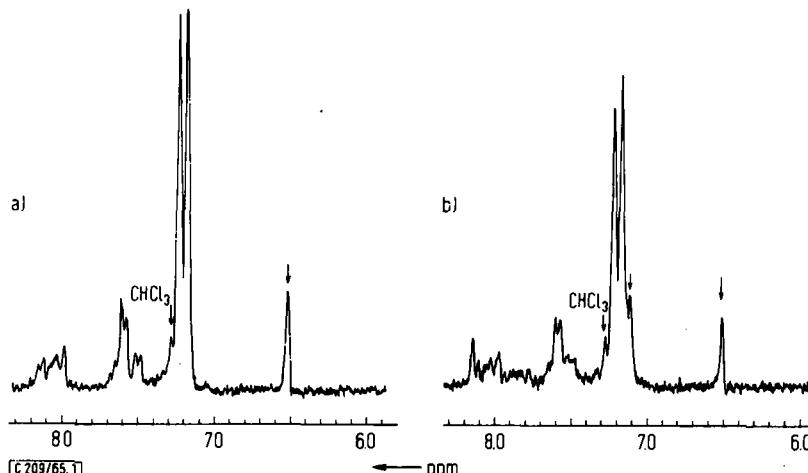


Abbildung 1. NMR-Spektren von a) *cis*-5a und b) *cis*- und *trans*-5a in CDCl<sub>3</sub> (TMS innerer Standard)

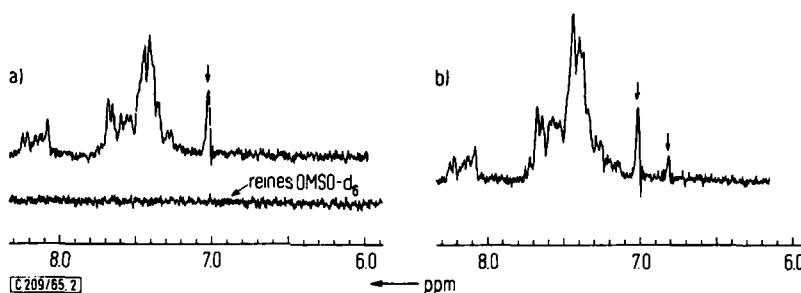
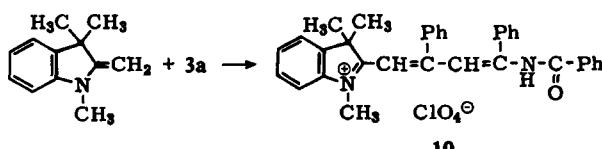


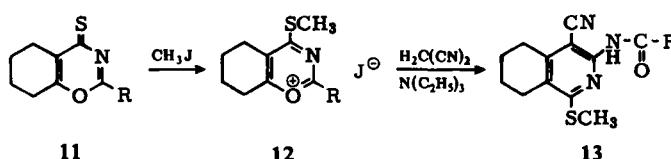
Abbildung 2. NMR-Spektren von a) *cis*-5a und b) *cis*- und *trans*-5a in Dimethylsulfoxid- $d_6$  (TMS innerer Standard)

Vinylproton zugeordnet werden, zwei neue Banden bei 7.13 bzw. 6.80 ppm auf, die dem *trans*-**5a**-Vinylproton zugeordnet werden<sup>10)</sup>. Unterstützt wird dies durch die Flächenverhältnisse insbesondere in Abbild. 2a und b: Während die Bande bei 7.02 ppm in Abbild. 2a die Fläche 1 besitzt, ist dies bei Abbild. 2b für die Bande bei 7.02 ppm zusammen mit der bei 6.80 ppm der Fall; analog verhält es sich bei Abbild. 1a und b. Interessant in diesem Zusammenhang und eine weitere qualitative Stütze für die getroffene Zuordnung der *5a-cis*- und *trans*-Vinylprotonbande ist, daß sich die gefundenen Werte mit denen von *cis*- und *trans*-Stilben, in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen, nahezu decken<sup>11)</sup>. Ebenso bemerkenswert ist die unterschiedliche Lage der Vinylprotonbande in  $\text{CDCl}_3$  und DMSO, was zweifellos auf die verschiedene Solvatation zurückzuführen ist. Nach den Flächenverhältnissen in Abbild. 1b und 2b enthält das *cis-trans*-Gemisch **5a** ca. 60–65% *cis*-**5a** und 35–40% *trans*-**5a**. Diese Werte stimmen mit den in Tab. 6 angegebenen Werten überein. Überraschenderweise zeigen die in Tab. 4 aufgeführten Umsetzungen von **3** mit Malodinitril nach Verfahren A, daß vor allem **6** und im allgemeinen weniger *cis*-**5** gebildet wird. Dies kann nur so erklärt werden, daß unter diesen Bedingungen das Zwischenprodukt **4** erwartungsgemäß bevorzugt in *trans*-**5** übergeht, oder daß von **4** ein direkter Übergang nach **6** möglich ist. Die relativ schnelle und quantitative Umwandlung von *cis*- und *trans*-**5** in **6** beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ist ein Hinweis auf die thermische Instabilität der *cis-trans*-Isomeren **5**.

Die Umsetzung von **3a** mit Cyanessigester, Benzoylacetonitril und Benzolsulfonyl-acetonitril in absolut. Acetonitril mit äquimolekularen Mengen Triäthylamin (vgl. Tab. 5) führt zu Strukturanalogen der Verbindungen **5**. Die Zahl der geometrischen Isomeren für diese Verbindungen beträgt 4. Versuche, sie zu trennen, wurden nicht unternommen. Interessant ist vor allem die Umsetzung der folgenden Methylenbase mit **3a** (Tab. 5, Umsetzung e), die ohne Zusatz von Triäthylamin in ausgezeichneter Ausbeute zum Indoliumperchlorat **10** führt:



Das einzige bis vor kurzem bekannte 3-Aza-pyrylium-Salz (**12**) (vgl. 1. c.<sup>11)</sup>) wurde von Hünig und Hübner<sup>12)</sup> aus 3-Aza-thiopyron-(4) (**11a**, R = Ph) mit Methyljodid hergestellt. Analog erhielten wir die Verbindungen **11b** und **c** sowie **12b** und **c** (vgl.



<sup>10)</sup> Veränderungen im NMR-Spektrum von *cis*- und *trans*-**5a** in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung nach einigen Tagen sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

<sup>11)</sup> NMR Spectra Catalog, Varian Associates, Bd. I, Spectrum No 305, 306 (1962).

<sup>12)</sup> S. Hünig und K. Hübner, Chem. Ber. **95**, 937 (1962).

Tabb. 7 und 8). **12a – c** setzen sich mit Malodinitril und Triäthylamin in absol. Acetonitril in guter Ausbeute zu den 5.6.7.8-Tetrahydro-isochinolin-Derivaten **13a – c** um (vgl. Tab. 9). Die Reaktion steht in Analogie zu der Umsetzung von **3a** mit Malodinitril und führt zum Strukturanalogen der Verbindung **6**. Ringoffene Verbindungen der zu **5** analogen Struktur konnten bei dieser Umsetzung nicht isoliert werden.

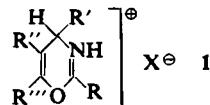
Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Herrn Professor Dr. H. Bredereck möchte ich recht herzlich für die großzügige Förderung dieser Arbeit danken. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken. — Für die Aufnahme und Diskussion der Kernresonanzspektren möchte ich den Herren Dr. R. Sell und Dr. H. E. A. Kramer meinen Dank aussprechen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1) *Substituierte 4H-1,3-Oxazinium-Salze (1)*: **1c – f** stellt man analog **1a<sup>1)</sup>**, **1h** und **1i** analog **1g<sup>1)</sup>** her (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. Substituierte 4H-1,3-Oxazinium-Salze



R	R'	R''	R'''	Schmp.	% Ausb.	^C=C (cm^-1)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				
								Ber.	Gef.	C		
<b>1a</b>	Ph	Ph	H	Ph	204° (Zers.)	64	1690	I)	—	—	—	—
<b>b</b>	(p)Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	H	Ph	190° (Zers.)	52	1689	I)	—	—	—	—
<b>c</b>	Ph	(p)Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	Ph	191–192°	64	1686	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> ClNO]SnCl <sub>5</sub> (642.8)	—	—	33.09	2.18
<b>d</b>	Ph	Ph	H	(p)Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	206°	59	1693	C <sub>44</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]SnCl <sub>6</sub> (1025.1)	51.54	3.34	27.50	2.73
<b>e</b>	<i>p</i> -Tolyl	Ph	H	Ph	185–187°	61	1691	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> NO]SnCl <sub>5</sub> (622.4)	51.70	3.68	27.52	2.96
<b>f</b>	Ph	Ph	H	<i>p</i> -Tolyl	174–176° (Zers.)	84	1689	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> NO]SnCl <sub>5</sub> (622.4)	—	—	28.49	2.26
<b>g</b>	Ph	H	H	Ph	230–232°	99	1695	I)	—	—	30.45	2.68
<b>h</b>	Ph	H	Ph	Ph	210–220° ca. 65 (Zers.)	65	1690	Nach der Analyse Gemisch aus C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> NO]SnCl <sub>5</sub> und C <sub>44</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]SnCl <sub>6</sub>	—	—	28.22	2.42
<b>i</b>	Ph	H	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	194–197°	20	1725	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]SnCl <sub>6</sub> (764.0)	—	—	27.85	3.67
								—	—	—	27.61	3.67

2) *Substituierte 4H-1,3-Oxazine (2)*: **2c – h** wurden analog **2a<sup>1)</sup>** dargestellt (Tab. 2).

3) *2,4,6-Triphenyl-3-aza-pyrylium-perchlorat (3a)*: 3.11 g (10.0 mMol) **2a** wurden in 40 ccm absol. Acetonitril unter Röhren mit 3.42 g (10.0 mMol) *Triptylperchlorat* bei Raumtemperatur versetzt. Nach 30 Min. wurde auf 0° abgekühlt, das Reaktionsprodukt abfiltriert und mit wenig absol. Acetonitril sowie absol. Äther gewaschen. Auf Zusatz von absol. Äther zur Mutterlauge konnten insgesamt 3.5 g analysenreines **3a** (86 %) isoliert werden. Analog wurden **3b – g** hergestellt (vgl. Tab. 3).

4) *Umsetzung von 3a mit Malodinitril, Verfahren A*: Das Reaktionsgemisch aus 2.05 g **3a** (5.0 mMol), 0.40 g (6.0 mMol) *Malodinitril* und 25 ccm absol. Acetonitril wurde tropfenweise mit 0.75 ccm (5.3 mMol) *Triäthylamin* versetzt. Aus der erhaltenen gelben Lösung schied sich

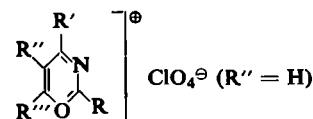
Tab. 2. Substituierte 4H-1,3-Oxazine



	R	R'	R''	R'''	Schmp. <sup>a)</sup> (% Ausb.)	$\nu_{C=C}$ (cm <sup>-1</sup> )	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N
2a	Ph	Ph	Ph	H	106° (82)	1680	1)	—	—	—
b	(p)Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	H	Ph	126° (85)	1681	1)	—	—	—
c	Ph	(p)Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	Ph	132° (80)	1681	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> ClNO (345.8)	Ber.	—	—
d	Ph	Ph	H	(p)Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	131° (81)	1688	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> ClNO (345.8)	Ber.	76.43	4.65
e	p-Tolyl	Ph	H	Ph	124–126° (97)	1688	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> NO (325.4)	Gef.	76.22	4.88
f	Ph	Ph	H	p-Tolyl	100° (86)	1685	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> NO (325.4)	Ber.	84.88	5.88
g	Ph	H	H	Ph	79–81° (49)	1687	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO (235.3)	Gef.	84.98	5.67
h	Ph	H	Ph	Ph	95–96°**)	— (62)	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> NO (311.4)	Ber.	81.68	5.57
								Gef.	81.40	5.52
								Gef.	84.79	5.61
								Gef.	84.79	4.39
								Gef.	84.65	5.69
								Gef.	84.65	4.70

<sup>a)</sup> Aus Äthanol.<sup>\*\*)</sup> Aus Methanol.

Tab. 3. Substituierte 3-Aza-pyrylium-perchlorate 3



	R	R'	R'''	Schmp.	% Ausb.	$\lambda_{\max}$ [m $\mu$ ] (log ε)	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	Cl
3a	Ph	Ph	Ph	295–300° (Zers.)	86	406; 356 (4.45; 4.46)	1)	—	—	—	—
b	(p)Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	Ph	249–252° (Zers.)	94	409; 362 (4.54; 4.59)	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> ClNOClO <sub>4</sub> (444.3)	Ber.	59.47	3.40	3.15
c	Ph	(p)Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	247° (Zers.)	88	411; 364	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> ClNOClO <sub>4</sub> (444.3)	Ber.	59.47	3.40	3.15
d	Ph	Ph	(p)Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	244°	93	413; 360 (4.26; 4.23)	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> ClNOClO <sub>4</sub> (444.3)	Ber.	59.47	3.40	3.15
e	p-Tolyl	Ph	Ph	212° (Zers.)	85	412; 363	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> NOClO <sub>4</sub> (423.9)	Ber.	65.17	4.28	3.30
f	Ph	Ph	p-Tolyl	250–255° (Zers.)	92	419; 354 (4.51; 4.41)	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> NOClO <sub>4</sub> (423.9)	Ber.	—	—	3.30
g	Ph	H	Ph	—	94	394 (4.27)	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NOClO <sub>4</sub> (333.7)	Ber.	—	—	4.19
								Gef.	—	—	10.63
								Gef.	—	—	4.28
								Gef.	—	—	10.76

nach kurzer Zeit ein farbloser Niederschlag ab, der nach 20 Min. abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert wurde. Ausb. 1.12 g 6a (60%). Die Mutterlauge wurde eingeengt, mit Wasser behandelt, das Festprodukt abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.62 g cis-5a (33%). Analog wurden 5b–f und 6b–f erhalten (vgl. Tab. 4).

5) *Verfahren B:* Wie unter 4) beschrieben, wurde mit 0.65 ccm (4.7 mMol) Triäthylamin kein 6a, sondern 1.48 g cis-5a + trans-5a (85%) erhalten. Analog wurden die in Tab. 5 unter b, c und d aufgeführten Umsetzungen durchgeführt.

6) *Umsetzung von cis-5a und trans-5a mit Triäthylamin:* 1.2 g 5a (cis + trans) (3.2 mMol) wurden in 25 ccm absol. Acetonitril mit 0.2 ccm (3.2 mMol) Triäthylamin versetzt. Man isolierte 6a und cis-5a, wie unter 4) beschrieben. Das Ergebnis dieses Versuches und anderer dieser Art wurde in Tab. 6 zusammengefaßt.

Tab. 4. Umsetzung von **3a – f** mit Malodinitril nach Verfahren A zu 1,3-diarylierten 1-Aroylamino-4,4-dicyan-butadienen (**6a – f**) und 4,6-diarylierten 2-Aroylamino-3-cyan-pyridinen (**6a – f**)

<b>6</b>	<b>R</b>	<b>R'</b>	<b>R'''</b>	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			$\lambda_{\text{max}} [\mu]$ (log ε)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
						C	H	N			C	H	N
<b>a</b>	Ph	Ph	Ph	242° (60)	$\text{C}_2\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (375.4)	Ber. 79.97 4.57 11.20 Gef. 80.28 4.93 10.92	<b>a</b>	176° (33)	386; 293 (4.37; 4.43)	$\text{C}_2\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (375.4)	Ber. 79.99 4.57 11.20 Gef. 80.09 4.37 11.32		
<b>b</b>	( <i>p</i> )-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	Ph	231° (65)	$\text{C}_2\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}$ (409.9)	Ber. 73.25 3.93 10.25 Gef. 73.07 3.86 10.24	<b>b</b>	161° (22)	389; 295 (4.38; 4.47)	$\text{C}_2\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}$ (409.9)	Ber. 73.25 3.93 10.25 Gef. 73.61 4.11 10.31		
<b>c</b>	Ph	( <i>p</i> )-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	184° (64)	$\text{C}_2\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}$ (409.9)	Ber. 73.25 3.93 10.25 Gef. 73.78 4.09 10.10	<b>c</b>	154° (20)	387; 295 (4.30; 4.42)	$\text{C}_2\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}$ (409.9)	Ber. 73.25 3.92 10.25 Gef. 73.31 3.92 10.49		
<b>d</b>	Ph	Ph	( <i>p</i> )-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	210° (37)	$\text{C}_2\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}$ (409.9)	Ber. 73.25 3.93 10.25 Gef. 73.40 3.94 9.97	<b>d</b>	183° (48)	392; 295 (4.35; 4.42)	$\text{C}_2\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}$ (409.9)	Ber. 73.25 3.93 10.25 Gef. 73.15 3.95 9.93		
<b>e</b>	<i>p</i> -Tolyl	Ph	Ph	211–213° (56)	$\text{C}_2\text{H}_{19}\text{NO}$ (389.4)	Ber. 80.18 4.92 10.79 Gef. 80.03 5.13 11.51	<b>e</b>	142–144° (26)	388; 295 (4.33; 4.43)	$\text{C}_2\text{H}_{19}\text{NO}$ (389.4)	Ber. 80.18 4.92 10.79 Gef. 80.22 5.01 11.01		
<b>f</b>	Ph	Ph	<i>p</i> -Tolyl	254–255° (56)	$\text{C}_2\text{H}_{19}\text{NO}$ (389.4)	Ber. 80.18 4.92 10.79 Gef. 79.59 4.77 11.04	<b>f</b>	168° (25)	388; 295 (4.28; 4.37)	$\text{C}_2\text{H}_{19}\text{NO}$ (389.4)	Ber. 80.18 4.92 10.79 Gef. 79.93 5.07 11.07		

Tab. 5. Umsetzung von **3a** mit CH-aciden Verbindungen zu Analogen von **5** nach Verfahren B

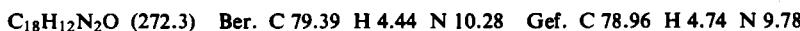
Reaktionspartner	Reaktionsprodukt	Schmp. (% Ausb.)	$\lambda_{\text{max}} [\mu]$ (log ε)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					C	H	N
<b>a)</b> Malodinitril	<i>cis</i> - <b>5a</b> + <i>trans</i> - <b>5a</b>		160–165° (85)	384; 290 (4.33; 4.31)	$\text{C}_2\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (375.4)	Ber. 79.94 4.57 11.20 Gef. 79.87 4.76 11.46	
<b>b)</b> Cyansäigsäure-methylester			140–141° (86)	360 (3.80)	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$ (488.4)	Ber. 76.45 4.94 6.86 Gef. 77.12 5.03 7.13	
<b>c)</b> Benzoylacetonitril			161° (85)	351 (3.96)	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (454.5)	Ber. 81.92 4.87 6.17 Gef. 81.87 4.89 6.00	
<b>d)</b> Benzolsulfonylacetonitril			174° (96)	372 (4.06)	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (490.6)	Ber. 73.45 4.52 5.71 Gef. 73.17 4.49 5.64	
<b>e)</b> 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin		10	180–182° (79)	435; 343 (4.37; 4.09)	$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{CIN}_2\text{O}_3$ (583.1)	Ber. 70.24 5.36 4.81 Gef. 70.36 5.63 4.49	

\*) Aus Äthanol. \*\*) In absol. Acetonitrol. \*\*\* Aus Methanol.

Tab. 6. Umsetzung von **5a** mit Triäthylamin in absol. Acetonitril

Ausgangsverbindung <b>5a</b> (3.2 mMol)	Triäthylamin (mMol)	Reaktions- zeit	% Ausb. <b>6a</b>	% Ausb. <i>cis</i> - <b>5a</b>
<i>cis</i> + <i>trans</i>	1.4	20 Min.	42	51
<i>cis</i> + <i>trans</i>	1.4	12 Stdn.	35	55
<i>cis</i> + <i>trans</i>	2 Tropfen	20 Min.	37	51
<i>cis</i>	1.4	24 Stdn.	—	95

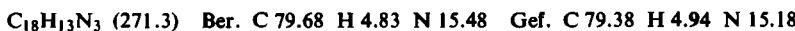
7) *2-Hydroxy-4,6-diphenyl-3-cyan-pyridin* (**7**): 18.5 g (0.22 Mol) *Cyanacetamid* und 3.0 g *Piperidin* wurden bei 70° in 150 ccm 96-proz. Äthanol gelöst. Nach Zugabe von 44.8 g (0.20 Mol) *Dibenzoylmethan* kochte man 20 Stdn. unter Rückfluß, filtrierte den erhaltenen Niederschlag heiß ab und wusch ihn mit heißem Äthanol. Ausb. 34 g analysenreines **7** (63%), Schmp. 324°.



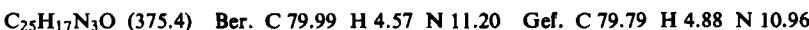
8) *2-Chlor-4,6-diphenyl-3-cyan-pyridin* (**8**): 5.44 g (20 mMol) **7** und 3.2 g (21 mMol) *Diäthylanilin* wurden in 25 ccm *Phosphoroxychlorid* 2 Stdn. auf 105° erwärmt. Anschließend wurde das überschüssige Phosphoroxychlorid i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in eiskaltem Äthanol aufgenommen, das Festprodukt abfiltriert und noch einigermal mit Äthanol ausgewaschen. Ausb. 3.5 g **8** (61%), Schmp. 147–148°.



9) *2-Amino-4,6-diphenyl-3-cyan-pyridin* (**9**): 5.42 g (20 mMol) **8** wurden in 60 ccm konz. *Ammoniak* und 30 ccm Äthanol 48 Stdn. im Glasautoklaven auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 3.7 g **9** (68%), Schmp. 184°.



10) *2-Benzoylamino-4,6-diphenyl-3-cyan-pyridin* (**6a**): 0.90 g (3.3 mMol) **9** wurden in 6 ccm Pyridin mit 0.5 g (3.5 mMol) *Benzoylchlorid* 2.5 Stdn. auf 100° erhitzt. Dann wurde abgekühlt, mit Wasser gewaschen, in Äthanol aufgenommen und das Festprodukt aus Acetonitril umkristallisiert. Die erhaltene Verbindung war mit **6a** (vgl. Tab. 4) identisch. Schmp. und Misch-Schmp. 241°. Ausb. 1.2 g (96%).



11) *1,3,3-Trimethyl-2-(4-benzoylamino-2,4-diphenyl-butadien-(1,3)-yl]-indolum-perchlorat* (**10**): Beim Versetzen von 2.05 g (5.0 mMol) **3a** in 25 ccm absol. Acetonitril mit 0.90 g (5.2 mMol) *1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin* wurde sofort eine dunkelorangefarbene Lösung erhalten, die nach 20 Min. eingeeengt wurde. Mit Äthanol erhielt man 2.2 g rote Kristalle, die sich aus Äthanol umkristallisieren ließen (vgl. Tab. 5).

12) Die Verbindungen **11b**, **c** und **12b**, **c** wurden analog dem von *Hünig* und *Hübner*<sup>12)</sup> angegebenen Verfahren hergestellt (vgl. Tab. 7 und 8).

13) *3-Benzoylamino-1-methylmercapto-4-cyan-5,6,7,8-tetrahydro-isochinolin* (**13a**): 1.92 g (5.0 mMol) **12a** und 0.35 g (5.3 mMol) *Malodinitril* wurden in absol. Acetonitril mit 0.75 ccm (5.3 mMol) Triäthylamin versetzt. Aus der alsbald klaren, orangefarbenen Lösung fiel nach 20 Min. ein farbloser Niederschlag, der nach weiteren 15 Min. bei 0° abfiltriert und aus absol. Acetonitril umkristallisiert wurde. Ausb. 0.80 g (50%) (vgl. Tab. 9).

Analog wurden **13b** und **c** hergestellt (vgl. Tab. 9).

Tab. 7. 2-Aryl-5.6.7.8-tetrahydro-1.3-benzoxazin-thione-(4) 11a-c

R	Schmp.	% Ausb.	Farbe	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	Analyse H N S
a Ph	12)		gelborange			
b (p)Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	162-163°	51	braun	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> ClNOS (277.8)	Ber. 60.55 Gef. 60.63	4.35 5.04 11.54 4.45 5.16 11.28
c p-Tolyl	166-167°	59	rotbraun	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> NOS (257.3)	Ber. 69.99 Gef. 69.69	5.87 5.44 12.46 5.76 5.26 12.66

Tab. 8. 4-Methylmercapto-2-aryl-5.6-tetramethylen-3-aza-pyrylium-jodide 12a-c

R	Schmp. (Zers.)	% Ausb.	λ <sub>max</sub> [m $\mu$ ] (log ε)	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	Analyse H N
a Ph	12)		327 (4.55)			
b (p)Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	171°	75	334 (4.56)	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ClNOSJ (419.7)	Ber. 42.92 Gef. 42.74	3.60 3.34 3.47 3.54
c p-Tolyl	160-164°	78	343 (4.97)	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> NOSJ (399.3)	Ber. 48.12 Gef. 48.16	4.55 3.51 4.61 3.16

Tab. 9. Umsetzung von 12a-c mit Malodinitril zu 3-Aroylamino-1-methylmercapto-4-cyan-5.6.7.8-tetrahydro-isochinolinen 13a-c

R	Schmp. *)	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	Analyse H N S
a Ph	226-227°	50	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> OS (323.4)	Ber. 66.84 Gef. 66.72	5.30 12.99 5.21 13.30
b (p)Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	220°	57	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> OS (357.9)	Ber. 60.41 Gef. 60.08	4.51 11.74 8.96 4.66 11.51 9.29
c p-Tolyl	243°	63	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> OS (337.4)	Ber. 67.63 Gef. 67.93	5.68 12.45 9.51 5.92 12.17 9.49

\*) Aus absol. Acetonitril.