

Originalarbeiten • Full Papers

Orthoamide. LI [1]

Push-Pull-Butadiene und Heterocyclen aus CH₂-aciden Verbindungen und Orthoamiden von Alkincarbonsäuren ¹⁾

Willi Kantlehner, Markus Vettel, Hansjörg Lehmann, Kai Edelman und Rüdiger Stieglitz

Stuttgart, Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung der Universität

Ivo C. Ivanov

Sofia, Abteilung Organische Chemie, Pharmazeutische Fakultät der Medizinischen Universität

Eingegangen am 7. Januar 1998

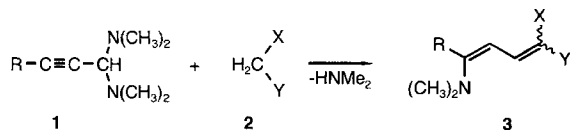
Herrn Professor Dr. Horst Hartmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

Orthoamides. LI. Push-Pull-Butadienes and Heterocycles from Alkyne Carboxylic Acid Orthoamides and CH₂-acidic Compounds

Abstract. The acetylides **4b**, **4f** react with N,N,N',N',N'',N''-hexamethylguanidiniumchloride (**5**) to give the orthoamides **6b**, **6f**, resp. From CH₂-acidic compounds and the orthoamides **6a**, **c**, **e** can be obtained the push-pull-substituted butadienes **8a–8aj**. The 2,3,5-trimethyl-thiadiazolium salt **9** does not condense with **6e**, as other CH₂-acidic compounds do, instead the vinylogous guanidinium salt **10a** is produced. On heating, the ketenaminals **8d**, **aa** cyclize to give the pyridone-carbonitriles **11a**, **b**, resp. From 4-amino-coumarins **12** and the ortho-carboxylic acid amideacetals **13a**, **b** and the ketenaminals **16** resp., the amidines **14a–c** and the heterocyclic compounds

15a–c resp., are formed. The enamines **17a–c**, **19a**, **b** react with the orthoamides **6a–f** to give the pyridine derivatives **18a–l**, **20a–h** and **21a**, **b**, resp. Analogously, from 6-amino-uracil **22** and **6a**, **b**, **e**, **f** are formed the pure 7-dimethylamino-pyrido[2,3-*d*] pyrimidines **23a**, **b** or mixtures of compounds **23c**, **d** and the isomeric 4-dimethylamino-pyrido[2,3-*d*]pyrimidines **24a**, **b** resp., which can be separated via their salts **25a,b/26a,b**. The heterocyclic compounds **30a–d**, **32a,b** can be prepared from the pyrazole derivatives **28**, **31** resp. and the orthoamides **6a–f**.

Propionaldehydaminale **1** sind mit den Orthoamiden von Alkincarbonsäuren **6** konstitutionell eng verwandt. Sie reagieren mit CH₂-aciden Verbindungen **2** zu 1-Amino-buta-1,3-dienen **3**, weil an das durch Kondensation mit der Aminalfunktion primär entstehende "Enin" Dimethylamin angelagert wird [1].

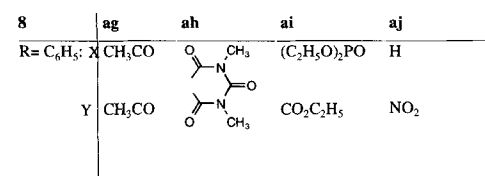
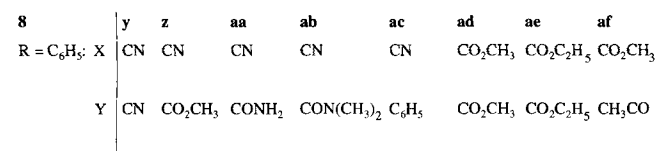
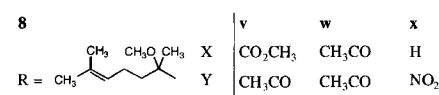
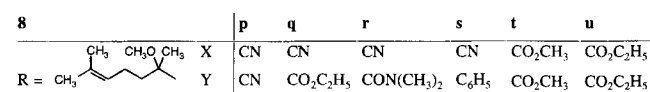
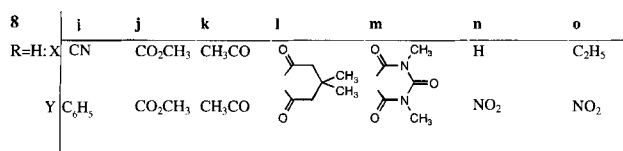
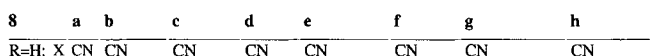
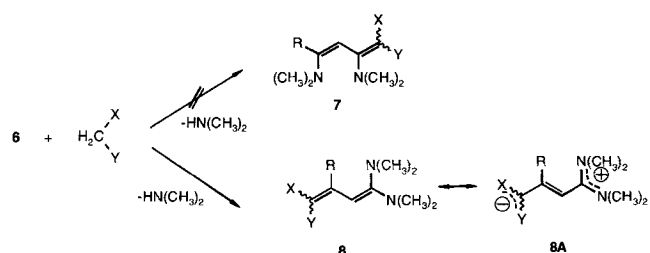
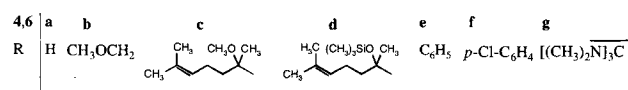
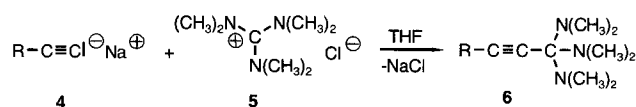


In einer Kurzmitteilung [2] haben wir über die Synthese einiger Orthoamide von Alkincarbonsäuren **6** aus

Acetyliden **4** und dem Guanidiniumsalz **5** berichtet. Dabei wurden auch Kondensationen der Orthoamide **6** mit CH₂-aciden Verbindungen vorgestellt. Den dabei resultierenden Reaktionsprodukten haben wir in Analogie zu den Kondensationsprodukten **3** die Konstitution von 1,3-Bis(dimethylamino)-buta-1,3-dienen **7** zuerkannt. Weiterführende Untersuchungen, über die u.a. im Folgenden berichtet wird, haben aber ergeben, daß es sich bei den seinerzeit erhaltenen Verbindungen um 1,1-Bis(dimethylamino)-buta-1,3-diene **8** – also Keten-*N,N*-acetale – handelt.

Innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte sind push-pull-substituierte Butadiene vom Typ **3** eingehend untersucht

¹⁾ Teil eines Vortrages zur 3. Fachtagung über Iminiumsalze, Stimpfach-Rechenberg, 17. – 19. September 1997 (s.a. Heft 4/98).



worden [3a–g], auch entsprechende 1,3-Diaminobutadiene wurden bearbeitet [3d,j]. Push-Pull-Butadiene mit Keten-*S,S*-acetal-Struktur sind schon längere Zeit in

größerer Zahl bekannt [4], dagegen sind nur wenige analoge Keten-*S,N*-acetale beschrieben [5, 6]. Für die entsprechenden Keten-*N,N*-acetale **8** wiederum wurden in den letzten Jahren eine Reihe von Synthesemethoden erarbeitet [7–15], von denen nachstehend einige allgemein anwendbare Verfahren kurz beschrieben sind. Unter C,C-Knüpfung lassen sich aus Acrylamidinumsalzen [7] oder 1,1-Bis(dimethylamino)-3-ethoxybuta-1,3-dienen [8] und CH₂-aciden-Verbindungen, sowie aus Inaminen und 2-Cyan-3-[1,2,3-triazol-1-yl]-acrylnitrilen [9] Verbindungen vom Typ **8** aufbauen. Bei der Einwirkung von sekundären Aminen auf Keten-*S,S*-acetale [6], -Dialkylamino-1-(1-triazolyl)-buta-1,3-dien-Derivate [10] bzw. 1-Chlor-1-dialkylamino-but-1,3-dien-Derivaten [11–13] entstehen ebenfalls Push-Pull-Butadiene. Die von uns früher beschriebene [2] Methode zur Herstellung von Butadienen **8** ähnelt dem von Böhme [7] eingeführten Verfahren. Um die Anwendungsbreite unseres Verfahrens kennenzulernen, haben wir eine Reihe von CH₂-aciden Verbindungen mit den Orthoamiden **6a,c,e**, umgesetzt und dabei Ketenaminale **8a–aj** erhalten. Die Verbindungen **8b,j,w,x,y,ad** haben wir bereits früher gewonnen [2], ihnen aber fälschlicherweise eine 1,3-Diamino-butadienstruktur **7** zugeschrieben.

Wie vorher kurz erwähnt, wurden die Butadiene **8a** bzw. **8y** von Viehe [11–13] bzw. Peseke [6] hergestellt. Die Verbindung **8l** entsteht u.a. bei der Umsetzung von 2-Aminomethylen-5,5-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion mit *N,N*-Dimethylacetamid-dimethylacetal [14].

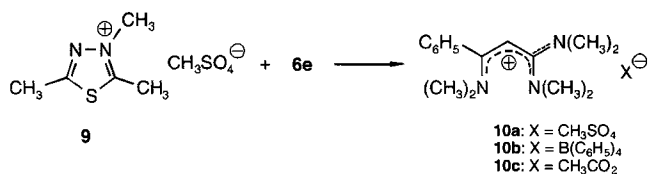
Die Butadiene **8** haben hohen dipolaren Charakter, so daß bei der Strukturbeschreibung in erheblichem Umfang polare Grenzstrukturen, wie z.B. **8A** zu berücksichtigen sind. Eingehende Untersuchungen hierzu wurden an **8a** durchgeführt [13]. Wie bei **8a** und **8l** beobachtet [6, 14], findet man bei der Mehrzahl der Butadiene **8** in den ¹H-NMR-Spektren für beide Dimethylaminogruppen nur ein scharfes Signal. Offenbar herrscht bei Raumtemperatur entlang den C–NMe₂-Bindungen und der C1–C2-Bindung bzw. C2–C3-Bindung des Diensystems nahezu freie Drehbarkeit. Dagegen wurden im ¹H-NMR-Spektrum von **8y** für die Dimethylaminogruppen zwei Signale (Intensitätsverhältnis 8:2) gefunden, was auf eine Rotationsbehinderung längs der C2–C3-Bindung zurückgeführt wurde [6].

Bei den Verbindungen **8i,p,s,t,v,af**, erschienen für die Dimethylaminogruppen in den ¹H-NMR-Spektren jeweils zwei scharfe Signale. Bei einigen Verbindungen (**8u,q,8ag**) beobachtet man dafür nur ein breites Signal oder 2 breite Singulets (**8ac**) und bei anderen Verbindungen (**8r,8w**) auch zwei breite Multipletts. Erwartungsgemäß hängen die Rotationsbarrieren um die C2–C3-Bindung der Diensysteme der Verbindungen **8** stark von der Art der Substituenten am C3 bzw. C4 der Diensysteme ab.

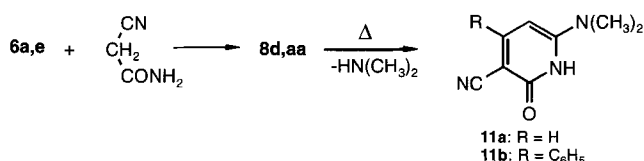
Die Konstitution der Verbindung **8i** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert [16]. Daraus ergibt sich, daß die C,C-Bindungsabstände im Diensystem fast ausgeglichen sind (Abstände: C1–C2 und C3–C4: 1.382 Å und C2–C3: 1.419 Å) und ferner, daß die C=C-Bindungen nicht koplanar angeordnet sind.

Vergleichbare Resultate wurden bei der Röntgenstrukturanalyse von **8a** erhalten [13].

Das Thiadiazolium-methylsulfat **9**, das durch *N,N*-Dialkylformamidacetale an der 2-ständigen Methylgruppe formyliert wird [17], reagiert mit **6e** jedoch nicht im Sinne einer Kondensation, vielmehr erhält man das vinyloge Guanidinium-methylsulfat **10a**, das als Tetraphenylborat **10b** isoliert wurde. Offenbar protoniert **9** das Orthoamid **6e**, das anschließend in **10a** übergeht. Die Reaktion ähnelt der Umsetzung von **6e** mit Essigsäure, bei der das Salz **10c** entsteht [18].



Verbindungen, die sowohl NH₂- als auch CH₂-acid sind, wie z.B. Cyanacetamid, 3-Amino-crotonsäureester reagieren sowohl mit Lactamacetalen und Amidacetalen [19–21] als auch mit Orthoamid-Derivaten der Kohlensäure [22] (nicht nur an der Amino-, sondern auch an der CH₂-Gruppe) zu Enaminen, Amidinen bzw. Ketenaminalen. Wir untersuchten daher, ob sich die Orthoamide **6a,e** gegenüber Cyanacetamid ebenso verhalten. Bei den Umsetzungen entstehen die Ketenaminalen **8d,aa**, die beim Erhitzen Dimethylamin abspalten und in die Pyridone **11** übergehen.



Enamine können mit Iminen im Gleichgewicht stehen und daher sowohl als CH₂- als auch als NH₂-acide Verbindungen reagieren. Kondensationsprodukte aus solchen Enaminen und Orthoamiden **6** sollten sich wie **8d,aa** in Heterocyclen überführen lassen. Damit wird die Beantwortung der Frage wichtig, wo die Orthoamide **6** primär angreifen. Denn dabei wird die Position der Substituenten bei nachfolgenden Cyclisierungen festgelegt.

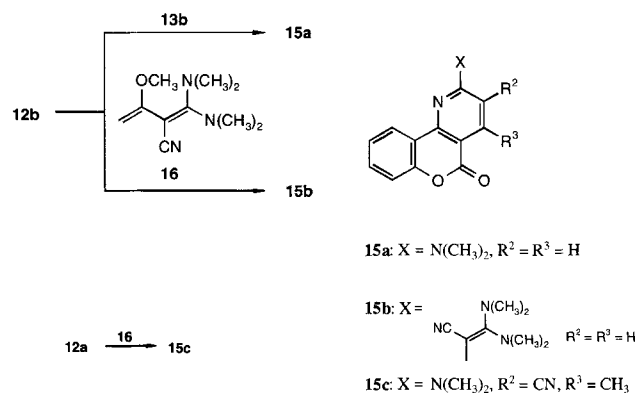
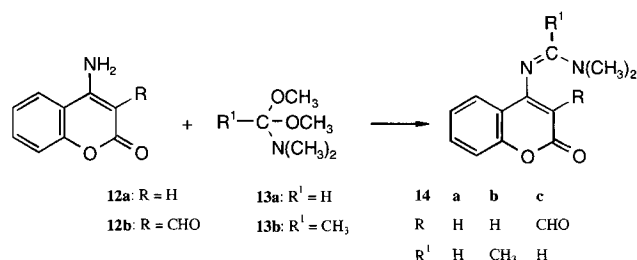
Es sind nur wenige Beispiele über Kondensationen von Enaminen mit Orthocarbonsäureamid-Derivaten beschrieben. So reagiert 3-Amino-crotonsäure-ethylester mit *N,N*-Dimethylacetamid-dimethylacetal unter Kondensation an der Aminogruppe [19]. Primär in gleicher Weise verläuft die analoge Umsetzung von 3-Amino-3-

ethoxy-acrylsäureethylester, bei der ein 4-Pyridonderivat entsteht [20].

Im 4-Amino-cumarin **12a** liegen vergleichbare Strukturelemente vor. Tatsächlich erfolgt auch mit den Amidacetalen **13a,b** einheitlich Kondensation an der Aminogruppe, wobei die Amidine **14a,b** gebildet werden. In gleicher Weise reagiert der Cumarinaldehyd **12b** mit **13a** zu **14c**. Dagegen entsteht aus **12b** und **13b** direkt das Chromeno[4,3-*b*]pyridinderivat **15a**. Vergleichbare Kondensationen, die zu 4-Pyridon-Derivaten führen, sind bekannt [19, 20].

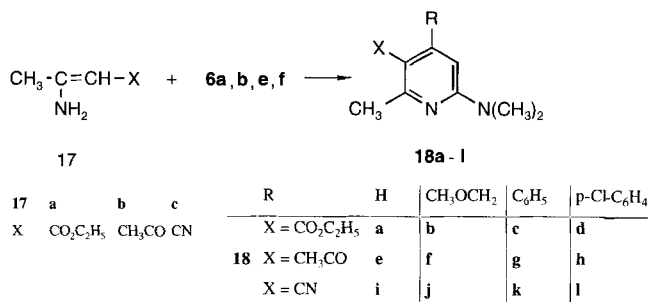
Bereits früher haben wir gezeigt, daß sich das Butadienderivat **16** ähnlich verhält wie das Orthoamid **13b** [22]. Dies wird auch durch die Bildung von **15b** aus dem Cumarin **12b** und **16** bestätigt.

Das Ketenaminal **16** reagiert mit dem Amino-cumarin **12a** zum Pyridinderivat **15c**, was bedeuten könnte, daß der primäre Angriff von **16** am C3 von **12a** erfolgt.

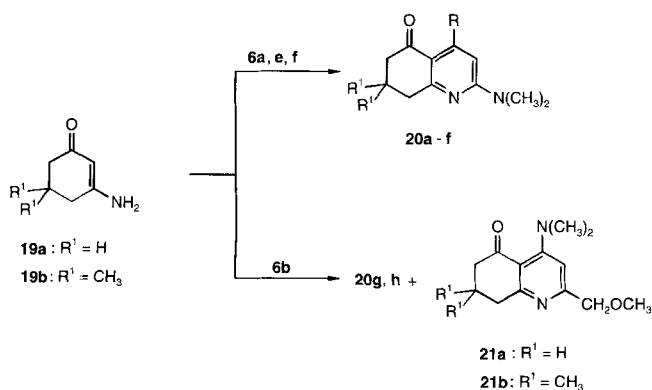


Die Enamine **17a–c**, die sich vom Acetessigsäureethylester, Acetylaceton und Acetessigsäurenitril ableiten, setzen sich mit den Orthoamiden **6a,b,e,f** einheitlich zu den Pyridinen **18a–l** um, d.h. die Orthoamide werden im ersten Schritt der Kondensation an den β-Kohlenstoff des Enamins gebunden.

Pyridine, die ein ähnliches Substitutionsmuster wie die Produkte **18** aufweisen, sind aus β-Dicarbonylverbindungen und Keten-*O,N*-acetalen [23] bzw. Keten-*N,N*-acetalen [24], sowie durch Thermolyse geeignet substituierter Keten-*O,N*-acetale [25, 26] bzw. Keten-*N,N*-acetale zugänglich [25–29]:



Analog zu den Reaktionen der Enamine **17** verlaufen die Reaktionen der 2-Amino-cyclohex-2-en-1-one (**19a, b**) mit den Orthoamiden **6a, e, f** zu den Tetrahydrochinolin-5-on-Derivaten **20a–f**. Dagegen entstehen bei der Einwirkung des Orthoamids **6b** auf die Enamine **19** säulenchromatographisch trennbare Gemische aus den Chinolon-Derivaten **20g, h** und **21a, b** im Stoffmengen-verhältnis von ungefähr 4:1.

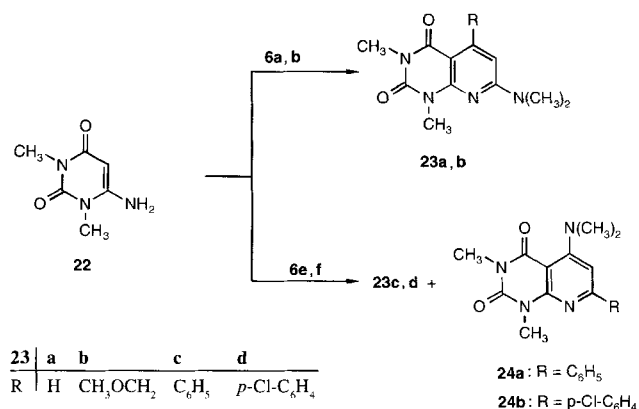


20	a	b	c	d	e	f	g	h
R	H	C ₆ H ₅	p-Cl-C ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	p-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃ OCH ₂	CH ₃ OCH ₂
R'	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃

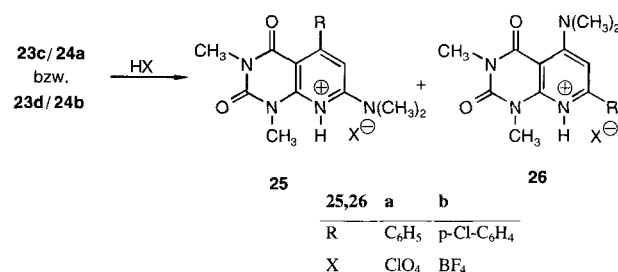
Eine ähnliche Situation findet man beim 6-Amino-uracil **22**. Mit den Orthoamiden **6a, b** scheint der Angriff einheitlich am Kohlenstoff von **22** zu erfolgen, was zu Pyrido-pyrimidinen **23a, b** führt. Dagegen entstehen aus **22** und den Orthoamiden **6e, f** Gemische der isomeren Pyrido-pyrimidine **23c, d** und **24a, b** im Stoffmengenverhältnis von ca. 3:1.

Umsetzungen des Uracils mit Orthoamiden bzw. Iminiumsalzen sind beschrieben. So wird **22** wie auch konstitutionsverwandte Enamine [29] vom Vilsmeier-Haack-Komplex in 5-Stellung, d.h. am Kohlenstoff angegriffen [30–34], wogegen mit dem Amidacetal **13a** eine Kondensation an der Aminogruppe von **22** erfolgt [21]. Die Umsetzung von 1,1-Bis(dimethylamino)-3-phenyl-2-propin mit **22** wiederum wird durch einen primären Angriff in 5-Stellung eingeleitet [1].

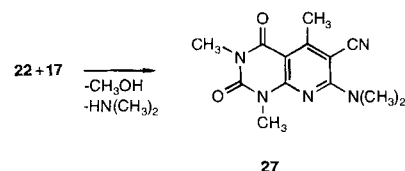
Die isomeren Pyrido[2,3-*d*]pyrimidine **23c/24a** und **23d/24b** können über die Salzpaare **25a/26a** und **25b/26b** getrennt werden, die man bei der Einwirkung von Perchlorsäure bzw. Tetrafluoroborsäure auf die Gemische **23/24** erhält. In Gegensatz zu **26a** ist **25a** in siedendem Acetonitril löslich. Die Trennung der Gemische **23d/24b** gelingt nicht in gleicher Weise über die Perchlorate, wohl aber über die entsprechenden Tetrafluoroborate **25b/26b**. Aus den so gewonnenen Salzen lassen sich die reinen Heterocyclen **23a, d** und **24a, b** mit Natriummethanolat freisetzen. Röntgenstrukturanalysen der Uracile **23c** und **24a** bestätigen die Konstitution der Verbindungen [35]. In den ¹³C-NMR-Spektren unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Dimethylaminogruppen von **23c** und **24a** besonders stark. Dieser Unterschied kann zur Konstitutionszuordnung der übrigen Verbindungen **23** und **24** herangezogen werden. Bei **23c** liegt das ¹³C-Signal für die "Dimethylaminogruppe" bei ca. 38 ppm, an dieser Stelle erscheinen auch die entsprechenden Signale der Verbindungen **23a, b, d**. Dagegen liegen die Resonanzen für die Kohlenstoffatome der Dimethylaminogruppen der Verbindungen **24a, b** bei ca. 44 ppm.



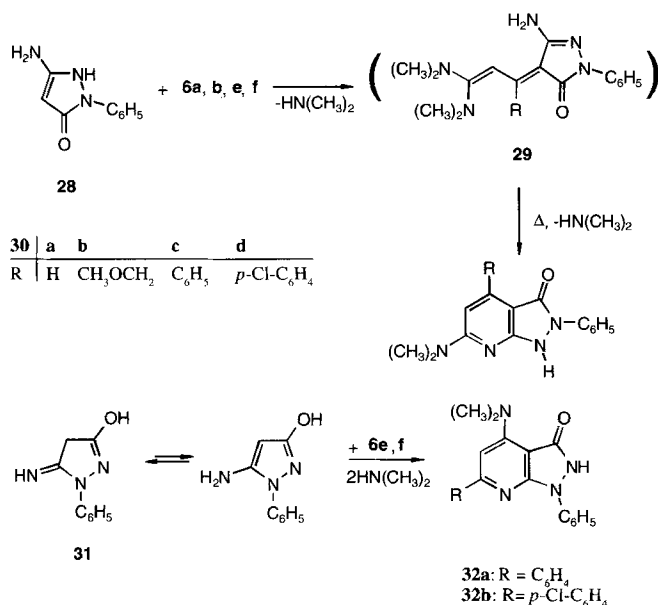
23	a	b	c	d
R	H	CH ₃ OCH ₂	C ₆ H ₅	p-Cl-C ₆ H ₄



Einheitlich verläuft die Umsetzung des Ketenaminals **16** mit **22** unter primärem Angriff am C5 des Uracils **22** zum heterocyclischen Nitril **27**.



3-Amino-1-phenyl-pyrazolin-5-on (**28**) reagiert mit den Orthoamiden **6a,b,e,f** zu den orangeroten Keten-aminalen **29**, die allerdings nur in unreiner Form erhalten wurden. Beim einstündigen Erhitzen im Vakuum entstehen daraus die Pyrazolo[3,4-*d*]pyridine **30**. Da-gegen wird das zu **28** isomere 1-Phenyl-3-hydroxy-pyrazolin-5-imid (**31**) durch die Orthoamide **6e,f** am Stickstoff angegriffen, so daß als Kondensationsprodukte die Pyrazolo[3,4-*b*]pyrimidine **32** entstehen.



Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden mit einem Gerät der Firma Büchi "Ölbad 510" bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 457 Spektrometer aufgenommen. Zur Aufnahme der UV/VIS-Spektren diente das Spektralphotometer ACTA M Serie der Fa. Beckmann. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian T 60 bzw. einem Bruker AC 250-Spektrometer angefertigt. Die ¹³C-NMR Spektren wurden bei 62,9 MHz ebenfalls mit dem AC250-Gerät der Firma Bruker aufgenommen. Zur Anfertigung der Massenspektren diente das Spektrometer MAT 711 der Firma Varian mit dem Datensystem DP 10 der Firma AMD.

1,1,1-Tris(dimethylamino)-4-methoxy-but-2-in (**6b**)

Zu einer Suspension von 4,40 g (110 mmol) 60%igem Natriumhydrid in Weißöl und 17,98 g (100 mmol) N,N,N',N',N"-Hexamethyl-guanidiniumchlorid (**5**) in 80 ml trockenem Tetrahydrofuran werden 7,00 g (100 mmol) 3-Methoxy-prop-1-in zuge tropft und 6 d bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird nach Feuchtheitsausschluß abfiltriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne de-

stilliert. Man erhält 15,10 g (71%) **6b**, farblose Flüssigkeit mit *Kp.* 67 °C/0.001 Torr.

C₁₁H₂₃N₃O Ber.: C 61,93 H 10,87 N 19,70
(213,32) Gef.: C 61,98 H 11,05 N 19,73.

1-*p*-Chlorphenyl-3,3,3-tris(dimethylamino)-prop-1-in (**6f**)

Zu einer Suspension von 4,40 g (110 mmol) 60%igem Natriumhydrid in Weißöl und 17,98 g (100 mmol) **5** in 120 ml absol. Tetrahydrofuran gibt man 13,65 g (100 mmol) *p*-Chlorphenylacetylen und erhitzt 18 h unter Rückfluß. Der Niederschlag wird unter Feuchtheitsausschluß abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Ausb. 26,59 g (95%) farblose Flüssigkeit mit *Kp.* 154 °C/0,001 Torr, die beim Erkalten erstarrt (Schmelzbereich 50–60 °C). – ¹H-NMR (60MHz) (TMS): δ/ppm 2,60 [s, 18H, N(CH₃)₂], 6,85–7,15 [m, 4H, ArH].
C₁₅H₂₂N₃Cl Ber.: C 64,39 H 7,92 N 15,02 Cl 12,67
(279,81) Gef.: C 64,28 H 8,04 N 14,73 Cl 12,66.

Push-Pull-Butadiene **8a–o** (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Unter Kühlung mit Eis tropft man zu einer Lösung der CH₂-aciden Verbindung in 30 ml absol. Tetrahydrofuran die äquimolare Menge des Orthoamids **6a** [2] in 20 ml abs. Tetrahydrofuran langsam zu.

Variante A: Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Produkt abgesaugt und umkristallisiert.

Variante B: Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird im Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Zurückbleibende Feststoffe werden umkristallisiert, zähe Öle werden mit Ether angerieben und nach dem Erstarren umkristallisiert. Mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid 90 (Aktivität II–III) und Ethylacetat als Laufmittel können nicht erstarrende Öle gereinigt werden. Nach dem Entfernen des Laufmittels bleiben Feststoffe zurück, die umkristallisiert werden.

Variante C: Nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der zurückbleibende Feststoff umkristallisiert.

2-Cyan-5,5-bis(dimethylamino)-penta-2,4-diennitril (**8a**)

Aus 3,39 g (20 mmol) **6a** und 1,32 g (20 mmol) Malodinitril erhält man nach Variante B (12 h Reaktionszeit) einen orangeroten Feststoff. Ausbeute: 2,5 g (66%), orange-rote Kristalle mit *F.* 185–186 °C (THF) (Lit. [13] 181 °C). – UV (CH₃CN): λ_{max}/nm (lg ε) = 383 (4,705), 280 (3,707). Die Herstellung von **8b** ist in [2] beschrieben, die Substanz erscheint in [2] als Verbindung **12a**.

2-Cyan-5,5-bis(dimethylamino)-penta-2,4-diensäureethylester (**8c**)

3,39 g (20 mmol) **6a** und 2,26 g (20 mmol) Cyanessigsäureethylester werden 2 h nach Variante C umgesetzt. Ausb. 3,9 g (82%), gelbe Kristalle mit *F.* 100–101 °C (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 1,30 [t, *J* = 7 Hz, 3H, CO₂CH₂-CH₃], 2,97 [s, 12H, N(CH₃)₂], 4,20 [q, *J* = 7 Hz, 2H, CO₂CH₂-CH₃], 4,93 [d, *J* = 14 Hz, 1H, -CH=C-N], 7,85 [d, *J* = 14 Hz, 1H, =CH-]. – UV (CH₃CN): λ_{max}/nm (lg ε) = 390 (4,732), 282 (3,699).

C₁₂H₁₉N₃O₂ Ber.: C 60,74 H 8,07 N 17,70
(237,28) Gef.: C 60,82 H 8,15 N 17,82.

2-Cyan-5,5-bis(dimethylamino)-penta-2,4-dienamid (8d)

Aus 1,68 g (20 mmol) Cyanacetamid in 20 ml THF und 3,39 g (20 mmol) **6a** in 10 ml THF erhält man nach sechsstündiger Reaktion (Variante C) 2,8 g (67%) **8d**, orangefarbene Kristalle mit Umwandlungspunkt *F.* 193 °C (Essigester/Acetonitril 2:1). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 3,0 [s, 12H, N(CH₃)₂], 4,85 [d, *J* = 14 Hz, 1H, -CH=C-N], 7,86 [d, *J* = 14 Hz, 1H, =CH-], 5,50 [breites s, 2H, NH₂]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 3340 und 3410 (-NH₂), 2190 (CN) 1660 und 1640 (CONH₂). – UV (CH₃CN): λ_{max}/nm (lg ε) = 394 (4,732), 278 (3,681).

C₁₀H₁₆N₄O Ber.: C 57,68 H 7,74 N 26,89
(208,24) Gef.: C 57,71 H 7,77 N 23,24.

2-Cyan-5,5-bis(dimethylamino)-N,N-dimethyl-penta-2,4-dienamid (8e)

Die Umsetzung vom 5,08 g (30 mmol) **6a** und 3,36 g (30 mmol) *N,N*-Dimethylcyanacetamid (Variante A, 4 h) liefert 5,8 g (82%) **8e** mit *F.* 138–139 °C (Essigester). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 2,93 [s, 12H, N(CH₃)₂], 3,10 [s, 6H, N(CH₃)₂], 4,90 [d, *J* = 13 Hz, 1H, -CH=C-N], 7,86 [d, *J* = 13 Hz, 1H, =CH-]. – UV (CH₃CN): λ_{max}/nm (lg ε) = 394 (4,737), 272 (3,644).

C₁₂H₂₀N₄O Ber.: C 61,00 H 8,53 N 23,70
(263,3) Gef.: C 60,87 H 8,45 N 27,57.

2-Benzoyl-5,5-bis(dimethylamino)-penta-2,4-diennitril (8f)

Aus 4,23 g (25 mmol) **6a** und 3,63 g (25 mmol) Benzoylacetoneitril erhält man nach [Variante B (4 h Reaktionszeit)], Säulenchromatographie an Al₂O₃, Verreiben des Abdampfrückstandes mit Ether 6,08 g (89%) **8f**, gelbe Kristalle mit *F.* 133–134 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 3,0 [s, 12H, N(CH₃)₂], 5,23 [d, *J* = 13 Hz, 1H, -CH=C-N], 8,03 [d, *J* = 13 Hz, 1H, =CH-], 7,25–7,9 [m, 5H, ArH]. – UV (CH₃CN): λ_{max}/nm (lg ε) = 406 (4,613), 288 (3,875).

C₁₆H₁₉N₃O Ber.: C 71,35 H 7,11 N 15,59
(269,33) Gef.: C 71,51 H 7,23 N 15,80.

2-(p-Chlorbenzoyl)-5,5-bis(dimethylamino)-penta-2,4-diennitril (8g)

Nach Variante B (12 h) erhält man aus 4,23 g (25 mmol) **6a** und 4,49 g (25 mmol) *p*-Chlorbenzoylacetoneitril 5,6 g (74%) **8g**, orange-gelbe Kristalle mit *F.* 155–156 °C (Essigester/Acetonitril 4:1). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 3,03 [s, 12H, N(CH₃)₂], 5,18 [d, *J* = 14 Hz, 1H, -CH=C-N], 7,98 [d, *J* = 14 Hz, 1H, =CH-], 7,2–7,85 [m, 4H, ArH]. – UV (CH₃CN): λ_{max}/nm (lg ε) = 408 (4,648), 296 (3,903).

C₁₆H₁₈ClN₃O Ber.: C 63,26 H 5,97 N 13,83
(303,77) Gef.: C 63,51 H 6,01 N 14,05.

5,5-Bis(dimethylamino)-2-(p-nitrophenyl)-penta-2,4-diennitril (8h)

Die Umsetzung von 4,23 g (25 mmol) **6a** und 4,05 g (25 mmol) *p*-Nitrobenzylcyanid (Variante A, 12 h) ergibt 5,9 g (82%) **8h**, tiefrot-violett glänzende Kristalle mit *F.* 161–162 °C (Essigester). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 3,0 [s, 12H, N(CH₃)₂], 5,0 [d, *J* = 13 Hz, 1H, -CH=C-N], 7,25–8,35 [m, 5H, ArH und =CH-]. – UV (CH₃CN): λ_{max}/nm (lg ε) = 514 (4,658), 375 (3,978), 332 (3,778).

C₁₅H₁₈N₄O₂ Ber.: C 62,93 H 6,33 N 13,56
(286,31) Gef.: C 63,08 H 6,43 N 13,70.

5,5-Bis(dimethylamino)-2-phenyl-penta-2,4-diennitril (8i)

Nach Variante C (15 h) erhält man aus 4,23 g (25 mmol) **6a** und 2,93 g (25 mmol) Benzylcyanid 3,9 g (73%) **8i**, orange-gelbe Kristalle mit *F.* 104–105 °C (Diethylether). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 2,80; 2,95 [je s, 12H, N(CH₃)₂], 4,93 [d, *J* = 12 Hz, 1H, -CH=C-N], 7,06–7,60 [m, 6H, ArH und =CH-]. – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 412 nm (4,628), 278 (4,000).

C₁₅H₁₉N₃ Ber.: C 74,66 H 7,94 N 17,40
(241,32) Gef.: C 74,66 H 8,00 N 17,68.

Die Herstellung von **8j** ist in [2] beschrieben, die Substanz erscheint in [2] als Verbindung **12b**.

2-Acetyl-5,5-bis(dimethylamino)-penta-2,4-diensäuremethylester (8k)

Aus 3,39 g (20 mmol) **6a** und 2,32 g (20 mmol) Acetessigsäuremethylester gewinnt man (Variante B, 3 h) 4,2 g (88%) **8k**, gelbe Kristalle mit *F.* 119–120 °C (Petrolether/Essigester 1:3). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 2,40 [s, 3H, COCH₃], 2,97 [s, 12H, N(CH₃)₂], 3,70 [s, 3H, CO₂CH₃], 5,6–6,3 [breites s, 1H, -CH=C-N], 7,8 [d, *J* = 14 Hz, 1H, =CH-]. – UV (CH₃CN): λ_{max}/nm (lg ε) = 401 (4,668), 270 (4,090).

C₁₂H₂₀N₂O₃ Ber.: C 59,98 H 8,39 N 11,65
(240,30) Gef.: C 59,85 H 8,47 N 11,71.

2-[3,3-Bis(dimethylamino)-prop-2-en-1-yliden]-5,5-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (8l)

Die Umsetzung von 3,39 g (20 mmol) **6a** mit 2,80 g (20 mmol) Dimedon (Variante A, 1 h) liefert 3,9 g (74%) **8l**, gelbe Kristalle mit *F.* 185 °C (Lit. [14] *F.* 163 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 1,05 [s, 6H, -CH₃], 2,33 [s, 4H, -CH₂-], 3,06 [s, 12H, N(CH₃)₂], 6,80 [d, *J* = 13 Hz, 1H, -CH=C-N], 7,83 [d, *J* = 13 Hz, 1H, =CH-]. – UV (CH₃CN): λ_{max}/nm (lg ε) = 408 (4,613), 280 (4,217).

C₁₅H₂₄N₂O₂ Ber.: C 68,15 H 9,15 N 10,59
(264,36) Gef.: C 67,98 H 9,16 N 10,46.

5-[3,3-Bis(dimethylamino)-prop-2-en-1-yliden]-1,3-dimethyl-1H,3H,5H-pyrimidin-2,4,6-trion (8m)

Nach Variante A (1 h) erhält man aus 4,23 g (25 mmol) **6a** und 3,20 g (25 mmol) *N,N'*-Dimethylbarbitursäure 5,4 g (77%) **8m**, gelb-orange Kristalle mit *F.* 239 °C (Essigester/Acetonitril 3:1). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 3,10 [s, 12H, N(CH₃)₂], 3,33 [s, 6H, -N-CH₃], 6,63 [d, *J* = 14 Hz, 1H, -CH=C-N], 7,92 [d, *J* = 14 Hz, 1H, =CH-]. – UV (CH₃CN): λ_{max}/nm (lg ε) = 396 (4,686), 280 (3,699).

C₁₃H₂₀N₄O₃ Ber.: C 55,71 H 7,19 N 19,98
(280,3) Gef.: C 55,73 H 7,17 N 20,17.

4,4-Bis(dimethylamino)-1-nitro-buta-1,3-dien (8n)

Aus 4,23 g (25 mmol) **6a** und 1,53 g (25 mmol) Nitromethan erhält man (Variante A, 4 h) 3,55 g (77%) **8n**, tiefrot-glänzende Kristalle mit *F.* 133–134 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 3,0 [s, 12H, N(CH₃)₂], 4,72 [d, *J* = 13,8 Hz, 1H, -CH=C-N], 6,90 [d, *J* = 11,4 Hz, 1H, =CH-NO₂], 7,96–8,04 [m, 1H, =CH-]. – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 458 nm (4,667), 270 (3,778).

C₈H₁₅N₃O₂ Ber.: C 51,88 H 8,16 N 22,68
(185,21) Gef.: C 51,80 H 8,22 N 22,84.

1,1-Bis(dimethylamino)-4-nitro-hexa-1,3-dien (8o)

5,0 g (29,5 mmol) **6a** und 2,63 g (29,5 mmol) 1-Nitropropan

liefern (Variante C, 3 h) 4,8 g (78%) **8o**, rote Kristalle mit *F.* 105–107°C (Essigester). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 1,10 [t, *J* = 7 Hz, 3H, CH₂–CH₃], 2,63 [q, *J* = 7 Hz, 2H, –CH₂–CH₃], 3,0 [s, 12H, N(CH₃)₂], 4,55 [d, *J* = 14 Hz, 1H, –CH=C–N], 8,2 [d, *J* = 14 Hz, 1H, =CH–]. – UV (Ethanol): λ_{max}/nm (lg ε) = 464 (4,792), 312 (3,903), 262 (4,146).

C₁₀H₁₉N₃O₂ Ber.: C 56,32 H 8,98 N 19,69
(213,26) Gef.: C 55,98 H 9,08 N 19,75.

Push-Pull-Butadiene **8p**–**x** (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zu 9,3 g (30 mmol) des Orthoamids **6c** in 30 ml absol. THF tropft man 30 mmol der CH₂-aciden Komponente in 20 ml trockenem THF langsam zu und rührt bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Die zurückbleibenden roten Öle werden im Ölpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Feste Produkte werden durch Umkristallisation gereinigt.

3-[2,2-Bis(dimethylamino)vinyl]-2-cyan-4,8-dimethyl-4-methoxy-nona-2,7-diennitril (**8p**)

2,0 g (30 mmol) Malodinitril werden mit **6c** 24 h umgesetzt. Ausb. 5,85 g (59%) **8p**, rotes viskoses Öl mit *Kp.* 223 °C/0,01 Torr. – UV (Acetonitril): λ_{max}/nm (lg ε) = 407 (3,99), 310 (3,66).

C₁₉H₃₀N₄O Ber.: C 69,05 H 9,15 N 16,95
(330,48) Gef.: C 69,15 H 9,07 N 16,73.

3-[2,2-Bis(dimethylamino)vinyl]-2-cyan-4,8-dimethyl-4-methoxy-nona-2,7-diensäureethylester (**8q**)

Aus **6c** und 3,4 g (30 mmol) Cyanessigsäureethylester (Reaktionszeit 16 h) erhält man 6,9 g (61%) **8q**, hochviskoses Öl mit *Kp.* 225 °C/0,01 Torr. – UV (Acetonitril): λ_{max}/nm (lg ε) = 426 (3,66), 230 (4,15).

C₂₁H₃₅N₃O₃ Ber.: C 66,81 H 9,34 N 11,13
(377,53) Gef.: C 66,72 H 9,30 N 10,85.

3-[2,2-Bis(dimethylamino)vinyl]-2-cyan-*N,N*-4,8-tetramethyl-4-methoxy-nona-2,7-diensäureamid (**8r**)

Die Umsetzung von 4,48 g (40 mmol) Cyanessigsäuredimethylamid mit 12,4 g (40 mmol) **6c** (16 h) liefert 11,5 g (76%) **8r**, rotes viskoses Öl mit *Kp.* 205 °C/0,005 Torr. – UV (Acetonitril): λ_{max}/nm (lg ε) = 340 (3,66), 260 (4,10).

C₂₁H₃₆N₄O₂ Ber.: C 66,99 H 9,64 N 14,88
(376,55) Gef.: C 66,78 H 9,79 N 14,88.

3-[2,2-Bis(dimethylamino)vinyl]-4,8-dimethyl-4-methoxy-2-phenyl-2,7-nonadiennitril (**8s**)

3,51 g (30 mmol) Benzylcyanid und **6c** liefern nach 16 h 8,2 g (72%) **8s**, orangerotes zähes Öl mit *Kp.* 187 °C/0,001 Torr. – UV (Acetonitril): λ_{max}/nm (lg ε) = 430 (3,87), 285 (Schulter; 3,84), 262 (3,99).

C₂₄H₃₅N₃O Ber.: C 75,55 H 9,25 N 11,01
(381,54) Gef.: C 75,80 H 9,33 N 10,90.

3-[2,2-Bis(dimethylamino)vinyl]-4,8-dimethyl-4-methoxy-2-methoxycarbonyl-nona-2,7-diensäuremethylester (**8t**)

Nach 16 h erhält man aus 3,96 g (30 mmol) Malonsäuredimethylester und **6c** 8,4 g (71%) **8t**, rotes, zähes Öl mit *Kp.* 187 °C/0,01 Torr. – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 440 nm (3,81), 255 (4,05).

C₂₁H₃₆N₂O₅ Ber.: C 63,61 H 9,15 N 7,06
(396,53) Gef.: C 63,58 H 9,47 N 7,05.

3-[2,2-Bis(dimethylamino)vinyl]-4,8-dimethyl-2-ethoxycarbonyl-4-methoxy-nona-2,7-diensäureethylester (**8u**)

Aus 4,81 g (30 mmol) Malonsäurediethylester und **6c** lassen sich nach 16 h 11,35 g (89%) **8u**, rotes zähes Öl mit *Kp.* 165 °C/0,005 Torr gewinnen.

C₂₃H₄₀N₂O₅ Ber.: C 65,07 H 9,50 N 6,59
(424,57) Gef.: C 65,12 H 9,67 N 6,51.

2-Acetyl-3-[2,2-bis(dimethylamino)vinyl]-4,8-dimethyl-4-methoxy-nona-2,7-diensäuremethylester (**8v**)

3,48 g (30 mmol) Acetessigsäuremethylester werden mit **6c** 16 h umgesetzt. Ausb. 8,6 g (75%) **8v**, rotes zähes Öl mit *Kp.* 176 °C/0,005 Torr. – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 310 nm (3,98).

C₂₁H₃₆N₂O₄ Ber.: C 66,28 H 9,54 N 7,36
(380,53) Gef.: C 65,91 H 9,60 N 7,19.

3-Acetyl-4-[2,2-bis(dimethylamino)vinyl]-5-methoxy-5,9-dimethyl-deca-3,8-dien-2-on (**8w**)

Die Herstellung von **8w** ist auch in [2] beschrieben, die Substanz erscheint in [2] als Verbindung **13a**.

1,1-Bis(dimethylamino)-4,8-dimethyl-4-methoxy-3-nitromethylen-nona-1,7-dien (**8x**)

Die Herstellung von **8x** ist auch in [2] beschrieben, die Substanz erscheint in [2] als Verbindung **13b**.

Push-Pull-substituierte Butadiene **8y** – **8aj** (Allgemeine Arbeitsvorschrift; vgl. Tabelle 3)

Zu einer Lösung von **6e** in 30 ml absol. THF tropft man bei Eiskühlung eine Lösung der CH₂-aciden Verbindung in 20 ml absol. THF.

Variante A: Der Ansatz wird mehrere Stunden gerührt.

Variante B: Der Ansatz wird mehrere Stunden bei 70 °C gerührt. – Feststoffe werden abfiltriert, mit Ether gewaschen und umkristallisiert. Flüssige Produkte werden im Ölpumpenvakuum über eine 15 cm lange Vigreux Kolonne fraktionierend destilliert.

2-Cyan-5,5-bis(dimethylamino)-3-phenyl-penta-2,4-diennitril (**8y**)

Die Herstellung von **8y** ist auch in [2] beschrieben, die Substanz erscheint in [2] als Verbindung **12c**, die phys. Daten stimmen mit den in Lit. [6] angegebenen überein.

2-Cyan-5,5-bis(dimethylamino)-3-phenyl-penta-2,4-diensäuremethylester (**8z**)

7,4 g (30 mmol) **6e** und 3,0 g (30 mmol) Cyanessigsäuremethylester liefern (Variante B, 1 h) 7,8 g (87%) **8z**, gelbe Kristalle mit *F.* 212–214°C (Essigester/Acetonitril 1:1). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 2,63 und 3,06 [je breites s, 12H, N(CH₃)₂], 3,80 [(s (breit), 3H, OCH₃), 6,25 [s (breit), 1H, =CH–], 7,40 [m, 5H, ArH]]. – UV (Acetonitril): λ_{max}/nm (lg ε) = 410 (4,481), 260 (4,057).

C₁₇H₂₁N₃O₂ Ber.: C 68,20 H 7,07 N 14,04
(299,4) Gef.: C 68,22 H 7,10 N 14,10.

2-Cyan-5,5-bis(dimethylamino)-3-phenyl-penta-2,4-dienamid (**8aa**)

Zu 1,68 g (20 mmol) Cyanacetamid in 30 ml absol. Diethyl-

ether tropft man bei -10 °C 4,9 g (20 mmol) **6e** in 10 ml Diethylether. Nach 3 h wird das ausgefallene Produkt abgesaugt, in DMF gelöst und mit Ether gefällt. Ausb. 5,12 g (90%) **8aa**, gelbe Kristalle mit *F.* 160 °C (Zers.). – ¹H-NMR (D₆-DMSO/TMS): δ/ppm = 2,63 [s, 12H, N(CH₃)₂], 6,15 [s, 1H, =CH-], 5,7–6,2 [breites s, 2H, NH₂], 7,25–7,55 [m, 5H, ArH]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 3490 und 3410 (NH₂), 2160 (CN), 1640 (CO), 1590, 1570 (C=C–N). – UV (Acetonitril): λ_{max}/nm (lg ε) = 414 (4,450), 262 (3,982).

C₁₆H₂₀N₄O Ber.: C 67,59 H 7,09 N 19,70
(284,34) Gef.: C 67,76 H 7,22 N 19,90.

2-Cyan-*N,N*-dimethyl-5,5-bis(dimethylamino)-3-phenyl-penta-2,4-dienamid (**8ab**)

Nach der Allgemeinvorschrift erhält man nach 3 h aus 9,8 g (40 mmol) **6e** und 4,5 g (40 mmol) Cyanessigsäuredimethylamid 10,5 g (84%) **8ab**, gelbe Kristalle mit *F.* 141–142 °C (Acetonitril). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 2,60, 2,80 und 3,10 [je sehr breites s, 18H, N(CH₃)₂], 4,80 [s, 1H, =CH-], 7,13 [m, 5H, ArH]. – UV (Acetonitril): λ_{max}/nm (lg ε) = 410 (4,399), 268 (4,075).

C₁₈H₂₄N₄O Ber.: C 69,20 H 7,74 N 17,93
(312,42) Gef.: C 69,14 H 7,73 N 17,85.

5,5-Bis(dimethylamino)-2,3-diphenyl-penta-2,4-diennitril (**8ac**)

9,8 g (40 mmol) **6e** werden mit 4,69 g (40 mmol) Benzylcyanid nach Variante B 2 h umgesetzt. Der Ansatz wird über Nacht stehengelassen und danach wird das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Das zurückbleibende Öl kristallisiert nach längerem Stehen im Kühlschrank. Ausb. 9,6 g (76%) **8ac**, orange-rote Kristalle mit *F.* 158–159 °C (Essigester). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 2,23 und 2,73 [je (breit) s, 12H, N(CH₃)₂], 4,42 und 4,65 [je s, 1H, =CH-], 6,9–7,6 [m, 10H, ArH]. – UV (Acetonitril): λ_{max}/nm (lg ε) = 426 (4,328), 274 (4,23).

C₂₁H₂₃N₃ Ber.: C 79,46 H 7,30 N 13,24
(317,42) Gef.: C 79,40 H 7,35 N 13,19.

5,5-Bis(dimethylamino)-2-methoxycarbonyl-3-phenyl-penta-2,4-diensäuremethylester (**8ad**)

Die Herstellung von **8ad** ist in [2] beschrieben, die Substanz erscheint dort als Verbindung **12d**.

5,5-Bis(dimethylamino)-2-ethoxycarbonyl-3-phenyl-penta-2,4-diensäureethylester (**8ae**)

7,4 g (30 mmol) **6e** und 4,8 g (30 mmol) Malonsäurediethylester werden 3 h nach Variante B umgesetzt. Ausb. 10,2 g (94%) **8ae**, rotes hochviskoses Öl mit *Kp.* 195 °C/0,001 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 1,03 [t, *J* = 7 Hz, 6H, OCH₂–CH₃], 2,70 [s, 12H, N(CH₃)₂], 4,0 [q, *J* = 7 Hz, 4H, OCH₂–CH₃], 5,33 [s, 1H, =CH-], 7,3 [m, 5H, ArH]. – UV (Acetonitril): λ_{max}/nm (lg ε) = 420 (4,430), 267 (4,185).

C₂₀H₂₈N₂O₄ Ber.: C 66,65 H 7,83 N 7,77
(360,45) Gef.: C 66,35 H 7,91 N 7,70.

2-Acetyl-5,5-bis(dimethylamino)-3-phenyl-penta-2,4-diensäuremethylester (**8af**)

Nach Variante B (2 h) erhält man aus 5,1 g (20 mmol) **6e** und 2,4 g (20 mmol) Acetessigsäuremethylester 4,55 g (72%) **8af**, hellrote Kristalle mit *F.* 128 °C (Essigester). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 2,26 und 2,46 [s, 3H, COOCH₃], 2,90

und 3,03 [s, 12H, N(CH₃)₂], 3,13 und 3,33 [s, 3H, COCH₃], 5,30 und 6,27 [s, 1H, =CH-], 7,2–7,6 [m, 5H, ArH]. – UV (Acetonitril): λ_{max}/nm (lg ε) = 440 (3,820), 272 (4,340).

C₁₈H₂₄N₂O₃ Ber.: C 68,33 H 7,65 N 8,85
(316,4) Gef.: C 68,44 H 7,73 N 8,75.

3-Acetyl-6,6-bis(dimethylamino)-4-phenyl-penta-3,5-dien-2-on (**8ag**)

Die Umsetzung von 9,8 g (40 mmol) **6e** mit 4,0 g (40 mmol) Acetylaceton (Variante A, 3 h) liefert 8,4 g (70%) **8ag**, rote, nadelförmige Kristalle mit *F.* 135–136 °C (Essigester/Acetonitril 1:1). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 1,76 und 2,16 [s, 3H, COCH₃], 2,90–3,10 [s, 12H, N(CH₃)₂], 6,43 [s, 1H, =CH-], 7,2–7,7 [m, 5H, ArH]. – UV (Acetonitril): λ_{max}/nm (lg ε) = 458 (3,756), 284 (4,334).

C₁₈H₂₄N₂O₂ Ber.: C 71,97 H 8,05 N 9,33
(300,4) Gef.: C 71,93 H 8,11 N 9,51.

5-[3,3-Bis(dimethylamino)-1-phenyl-prop-2-en-1-yliden]-1,3-dimethyl-1*H*,3*H*,5*H*-pyrimidin-2,4,6-trion (**8ah**)

Aus 9,8 g (40 mmol) **6e** und 6,24 g (40 mmol) 1,3-Dimethylbarbitursäure erhält man nach Variante A (4 h) 11 g (77%) **8ah**, gelbe Kristalle mit *F.* 260–261 °C (Acetonitril). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 3,10 [s, 12H, N(CH₃)₂], 3,30 [s, 6H, N–CH₃], 5,53 [s, 1H, =CH-], 7,4–7,6 [m, 5H, ArH]. – UV (Acetonitril): λ_{max}/nm (lg ε) = 420 (3,778), 288 (4,119), 247 (4,334).

C₁₉H₂₄N₄O₃ Ber.: C 64,03 H 6,79 N 15,72
(356,43) Gef.: C 64,13 H 6,88 N 15,88.

2-Diethylphosphono-5,5-bis(dimethylamino)-3-phenyl-penta-2,4-diensäureethylester (**8ai**)

7,4 g (30 mmol) **6e** und 6,73 g (30 mmol) Phosphonoessigsäuretriethylester werden nach Variante A (22 h) umgesetzt. Ausb. 8,6 g (68%) **8ai**, rotes viskoses Öl mit *Kp.* 192 °C/0,001 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 0,90 [t, *J* = 7 Hz, 3H, CO₂CH₂–CH₃], 1,30 [t, *J* = 7 Hz, 6H, POCH₂–CH₃], 2,76 [s, 12H, N(CH₃)₂], 3,70–4,30 [m, 6H, CO₂CH₂CH₃ und POCH₂CH₃], 5,50 [s, 1H, =CH-], 7,3–7,6 [m, 5H, ArH]. – UV (Acetonitril): λ_{max}/nm (lg ε) = 406 (4,310), 266 (4,201).

C₂₁H₃₃N₂O₅P Ber.: C 59,42 H 7,84 N 6,60
(424,47) Gef.: C 59,04 H 7,92 N 6,71.

1,1-Bis(dimethylamino)-4-nitro-3-phenyl-buta-1,3-dien (**8aj**)

Nach Variante A (12 h) erhält man aus 8,45 g (35 mmol) **6e** und 2,1 g (35 mmol) Nitromethan 7,0 g (77%) **8aj**, tiefrote, feinnadlige Kristalle mit *F.* 142–144 °C (Essigester). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 2,80 [s, 12H, N(CH₃)₂], 6,83 [s, 2H, =CH- und =CH–NO₂], 7,20–7,40 [m, 5H, ArH]. – UV (Acetonitril): λ_{max}/nm (lg ε) = 438 (4,439), 274 (4,114).

C₁₄H₁₉N₃O₂ Ber.: C 64,35 H 7,33 N 16,07
(261,3) Gef.: C 64,45 H 7,32 N 16,11.

Umsetzung von 2,3,5-Trimethyl-1,3,4-thiadiazolium-methylsulfat (**9**) mit **6e**

Zu 7,2 g (30 mmol) **9** in 30 ml absol. Acetonitril tropft man 7,4 g (30 mmol) **6e** in 20 ml abs. Acetonitril und rührt 5 h bei Raumtemp., wobei der Ansatz eine dunkelrote Farbe annimmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Von dem zurückbleibenden roten Öl werden 4,8 g entnommen und mit

4,1 g (10 mmol) Natriumtetraphenylborat in 50 ml heißem Acetonitril gelöst. Beim Abkühlen bildet sich ein feiner, schleimiger Niederschlag. Man dekantiert nach dem Absetzen. Die erhaltene klare Flüssigkeit wird im Rotationsverdampfer vom Acetonitril befreit. Das zurückbleibende rote Öl wird mit wenig Ether verrieben und im Kühlschrank zum Auskristallisieren gebracht. Danach wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 1,3,3-Tris(dimethylamino)-1-phenylallyl-lithium-tetraphenylborat (**10b**) als leicht orange-rotstichige Kristalle mit *F.* 147–148 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 2,33; 2,78 [s, 18H, N(CH₃)₂], 4,17 [s, 1H, -CH-], 6,85–7,60 [m, 5H, ArH] IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1524 cm⁻¹ (C=C), 1540 (C=N), 1575 (C–N).

C₃₉H₄₄BN₃ Ber.: C 82,82 H 7,84 N 7,43
(565,60) Gef.: C 82,77 H 7,86 N 7,47.

3-Cyan-6-dimethylamino-1H-2-pyridon (**11a**)

0,65 g (3,1 mmol) **8d** werden im Wasserstrahlpumpenvakuum bis zum Schmelzen erhitzt, wobei Dimethylamin entweicht und das Produkt allmählich fest wird. Nach 30 min läßt man abkühlen und kristallisiert aus Essigester/Acetonitril (1:1) um. Ausb. 0,42 g (93%) **11a**, farblose Kristalle mit *F.* 277 °C (Zers.) (Lit. [36] 282–283 °C). – ¹H-NMR (D₆-DMSO/TMS): δ/ppm = 3,10 [s, 6H, N(CH₃)₂], 5,78 und 7,53 [je d, *J* = 9 Hz, 2H, -CH=CH-], 10,83–11,50 [breites s, 1H, NH]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 2205 (CN), 1640 und 1610 (CO und C=C).

C₈H₉N₃O Ber.: C 58,89 H 5,56 N 25,74
(163,16) Gef.: C 58,74 H 5,54 N 25,92.

3-Cyan-6-dimethylamino-4-phenyl-1H-2-pyridon (**11b**)

1,5 g (5,3 mmol) **8aa** werden im Wasserstrahlpumpenvakuum 1 h auf 170 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisiert man aus Acetonitril/Dimethylsulfoxid (1:1) um. Ausb. 1,1 g (87%) **11b**, farblose Kristalle mit *F.* 297 °C (Zers.). – ¹H-NMR (D₆-DMSO/TMS): δ/ppm = 3,10 [s, 6H, N(CH₃)₂], 5,75 [s, 1H, -CH=CH-], 6,3–6,7 [breites s, 1H, NH], 7,23–7,50 [m, 5H, ArH]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 2210 (CN), 1630 und 1610 (CO und C=C).

C₁₄H₁₃N₃O Ber.: C 70,28 H 5,48 N 17,55
(239,26) Gef.: C 70,03 H 5,57 N 17,53.

N-Dimethylaminomethylen-4-aminocumarin (**14a**)

Ein Gemisch aus 0,97 g (6 mmol) 4-Aminocumarin (**12a**) und 6 ml (46 mmol) *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal (**13a**) wird unter Rühren 40 min auf 70 °C erhitzt. Das überschüssige Acetal **13a** wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml absol. Ether versetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und mit trockenem Ether gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1,23 g (95%) **14a**, farblose glänzende Kristalle mit *F.* 113–115 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 3,13 [s, 6H, N(CH₃)₂], 5,59 [s, 1H, 3-H], 7,0–8,1 [m, 4H, ArH], 7,73 [s, 1H, N=CH–N]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1737 (C=O), 1625 (-CH=N), 1600, 1545. – MS (70eV): *m/z* (%) = 216 (100; M⁺), 187 (19), 172 (90), 146 (12).

C₁₂H₁₂N₂O₂ Ber.: C 66,65 H 5,59 N 12,96
(216,24) Gef.: C 66,52 H 5,57 N 12,68.

N-(1-Dimethylamino-ethyliden)-4-aminocumarin (**14b**)

Unter Rühren werden 0,50 g (3,1 mmol) **12a** mit 2,71 g (3,0

ml; 20 mmol) *N,N*-Dimethylacetamid-dimethylacetal (**13b**) 2 h auf 80 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf 0 °C abgekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, mit Ether gewaschen und aus abs. Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0,67 g (94%) **14b**, nahezu farblose Plättchen mit *F.* 156,5–158 °C. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ/ppm = 2,07 [s, 3H, CH₃–C], 3,15 [s, 6H, N(CH₃)₂], 5,41 [s, 1H, 3-H], 7,21 [m, 1H, 6-ArH], 7,30 [dd, 1H, 8-ArH], 7,48 [m, 1H, 7-ArH], 7,72 [dd, *J* = 7,9 Hz, *J* = 1,6 Hz, 1H, 5-ArH]. – IR (Nujol): ν/cm⁻¹ = 1700 (CO), 1582 (-CH=N). – MS (70eV): *m/z* (%) = 230 (100; M⁺), 215 (2; M⁺–CH₃), 201 (33), 186 (79), 145 (21).

C₁₃H₁₄N₂O₂ Ber.: C 67,81 H 6,13 N 12,17
(230,27) Gef.: C 67,78 H 6,17 N 12,04.

N-(1-Dimethylaminomethylen)-4-aminocumarin-3-carbaldehyd (**14c**)

Eine Suspension von 0,58 g (3 mmol) **12b** in 3,0 ml (23 mmol) **13a** wird unter Rühren 4 h auf 70 °C erhitzt. Der dunkelgefärbte Ansatz wird über Nacht stehengelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, mit trockenem Ether gewaschen, Rohausb. 0,30 g (40%) **14c**, brauner Feststoff, der zur Analyse aus abs. Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert wird. Ausb. 0,10 g (13%) **14c**, gelbe Kristalle mit *F.* 161–162 °C. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 3,26 und 3,28 [je s, 6H, N(CH₃)₂], 7,24 [m, 2H, 6-H_{Ar} und 8-ArH], 7,55 [m, 1H, 7-ArH], 7,80 [s, 1H, N=CH–N], 8,13 [dd, *J* = 6,4 Hz, *J* = 1,6 Hz, 1H, 5-ArH], 10,08 [s, 1H, CHO] IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1720 (CO, Lacton), 1673 (-CH=O), 1630 (-CH=N), 1610, 1592, 1486. – MS (70eV): *m/z* (%) = 244 (42; M⁺), 229 (87; M⁺–CH₃), 216 (14), 201 (100), 173 (29), 146 (68).

C₁₃H₁₂N₂O₃ Ber.: C 63,91 H 4,95 N 11,47
(244,25) Gef.: C 63,72 H 4,96 N 11,31.

2-Dimethylamino-5-oxo-chromeno[4,3-*b*]-pyridin (**15a**)

Ein Gemisch aus 0,95 g (5,0 mmol) **12b** und 2,71 (3,0 ml; 20 mmol) **13b** in 5 ml abs. Acetonitril wird unter Rühren 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 10 ml abs. Ether zugefügt, die Kristalle abfiltriert und mit abs. Ether gewaschen. Ausb. 1,00 g (83%). Nach Umkristallisieren aus Ethanol (mit Aktivkohlezusatz) erhält man **15a** als farblose Nadeln mit *F.* 189–190,5 °C. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ/ppm = 3,26 [s, 6H, N(CH₃)₂], 6,61 [d, *J* = 9,1 Hz, 1H, 3-ArH], 7,25–7,35 [m, 2H, 7-ArH und 9-ArH], 7,50 [m, 1H, 8-ArH], 8,18 [d, *J* = 9,1 Hz, 1H, 4-ArH], 8,39 [dd, *J* = 8 Hz, *J* = 1,7 Hz, 1H, 10-ArH]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1715 (CO, breit), 1612, 1585, 1528, 745. – MS (70eV): *m/z* (%) = 240 (68; M⁺), 225 (48; M⁺–CH₃), 211 (100), 197 (12), 196 (13), 169 (8), 152 (23).

C₁₄H₁₂N₂O₂ Ber.: C 69,99 H 5,04 N 11,66
(240,26) Gef.: C 69,93 H 5,07 N 11,48.

2-[2,2-Bis(dimethylamino)-1-cyanethenyl]-5-oxo-chromeno[4,3-*b*]-pyridin (**15b**)

Ein feingepulvertes Gemisch aus 0,57 g (3,0 mmol) **12b** und 0,70 g (3,6 mmol) 2-Bis(dimethylamino)methylen-3-methoxybut-3-en-nitril (**16**) wird 1 h auf 140 °C erhitzt, wobei Methanol und Wasser abgespalten wird. Nach dem Abkühlen fügt man 3 ml Methanol zu und kühlt 30 min auf 0–5 °C. Der

gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und mit Methylenchlorid extrahiert. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibende kristalline Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0,35 g (35%) dunkelgelbe, glänzende Kristalle mit *F.* 237–239 °C. Die Substanz zeigt im UV-Licht kräftige blaugrüne Fluoreszenz. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ /ppm = 3,09 [s, 12H, N(CH₃)₂], 7,25–7,40 [m, 3H, 3-ArH, 7-ArH und 9-ArH], 7,49–7,56 [m, 1H, 8-ArH], 8,27 [d, *J* = 8,6 Hz, 1H, 4-ArH], 8,25–8,40 [m, 1H, 10-Ar]. – IR (KBr): ν /cm⁻¹ = 2165 (CN), 1730 (CO). – MS (70eV): *m/z* (%) = 334 (67; M⁺), 333 (100; M⁺–H), 319 (6), 290 (17), 276 (18), 261 (13).

C₁₀H₁₈N₄O₂ Ber.: C 68,25 H 5,43 N 16,76
(334,37) Gef.: C 68,30 H 5,45 N 16,97.

3-Cyan-1-dimethylamino-4-methyl-5-oxo-chromeno[4,3-*b*]-pyridin (**15c**)

Eine feingepulverte Mischung aus 0,48 g (3,0 mmol) **12a** und 0,70 g (3,6 mmol) **16** wird 1 h auf 140 °C erhitzt, wobei Dimethylamin und Methanol entweicht. Nach dem Abkühlen werden 3 ml Methanol zugefügt, auf 0–5 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 30 min belassen. Der Niederschlag wird abgesaugt und gründlich mit kaltem Methanol gewaschen. Ausb. 0,29 g (35%) **15c**. Nach Umkristallisieren aus Acetonitril erhält man dunkelgelbe Blättchen mit *F.* 222–224 °C. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ /ppm = 2,80 [s, 3H, 4-CH₃], 3,31 [s, 6H, N(CH₃)₂], 7,25–7,40 [m, 2H, 7-ArH und 9-ArH], 7,52–7,62 [m, 1H, 8-ArH], 8,50 [dd, *J* = 8,0 Hz, *J* = 1,6 Hz, 1H, 10-ArH]. – IR (KBr): ν /cm⁻¹ = 2204 (CN), 1729 (CO). – MS (70eV): *m/z* (%) = 279 (53; M⁺), 264 (100; M⁺–CH₃), 250 (41), 236 (13).

C₁₆H₁₃N₃O₂ Ber.: C 68,81 H 4,69 N 15,04
(279,30) Gef.: C 68,60 H 4,66 N 15,15.

Umsetzung der Orthoamide **6a,b,e,f** mit Enaminen **17** (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zu einer Lösung bzw. Suspension des Enamins **17** in 30 ml absol. THF wird das Orthoamid **6** zugetropft und danach 18–69 h unter Rückfluß erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird umkristallisiert (Variante A) oder im Ölpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux Kolonne fraktionierend destilliert (Variante B).

6-Dimethylamino-2-methyl-pyridin-3-carbonsäureethylester (**18a**)

Aus 5,09 g (39 mmol) **17a** und 7,11 g (42 mmol) **6a** erhält man (50 h, Variante B) 3,44 g (42%) **18a**, gelbes Öl mit *Kp.* 102–103 °C/0,06 Torr, *n*_D²⁰ = 1,5648. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ /ppm = 1,36 [t, *J* = 7,1 Hz, 3H, CH₂–CH₃], 2,72 [s, 3H, CH₃], 3,12 [s, 6H, N(CH₃)₂], 4,29 [q, *J* = 7,1 Hz, 2H, CH₂–CH₃], 6,29 [d, *J* = 8,9 Hz, 1H, 5-H], 8,00 [d, *J* = 8,9 Hz, 1H, 4-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ /ppm = 14,44 [CH₂–CH₃], 25,62 [CH₃], 37,59 [N(CH₃)₂], 59,99 [CH₂CH₃], 101,97 [C-3], 112,12 [C-5], 140,04 [C-4], 159,43 [C-6], 160,63 [C-2], 166,97 [CO₂]. – IR (CDCl₃): ν /cm⁻¹ = 1700 (CO), 1600, 1550, 1510 (Ar).

C₁₁H₁₆N₂O₂ Ber.: C 63,44 H 7,74 N 13,45
(208,26) Gef.: C 63,40 H 7,85 N 13,51.

6-Dimethylamino-4-methoxymethyl-2-methyl-pyridin-3-carbonsäureethylester (**18b**)

2,60 g (20 mmol) **17a** und 5,30 g (25 mmol) **6b** liefern (45 h, Variante B) 3,49 g (70%) **18b**, schwachgelber Feststoff mit *Kp.* 113–115 °C/0,05 Torr, *F.* 32 °C. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ /ppm = 1,36 [t, *J* = 7,1 Hz, 3H, CH₂–CH₃], 2,52 [s, 3H, CH₃], 3,12 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3,40 [s, 3H, OCH₃], 4,32 [q, *J* = 7,1 Hz, 2H, CH₂–CH₃], 4,54 [s, 2H, CH₂O], 6,49 [s, 1H, 5-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ /ppm = 14,28 [CH₂–CH₃], 24,53 [CH₃], 37,71 [N(CH₃)₂], 58,59 [OCH₃], 60,51 [CH₂CH₃], 72,50 [CH₂O], 100,41 [C-3], 113,33 [C-5], 148,62 [C-4], 157,17; 158,95 [C-2, C-6], 168,81 [CO₂]. – IR (CDCl₃): ν /cm⁻¹ = 1710 (CO), 1600, 1545, 1510 (Ar).

C₁₃H₂₀N₂O₃ Ber.: C 61,88 H 7,99 N 11,10
(252,31) Gef.: C 61,62 H 8,07 N 11,11.

6-Dimethylamino-2-methyl-4-phenyl-pyridin-3-carbonsäureethylester (**18c**)

Die Umsetzung (50 h, Variante A) von 5,09 g (39 mmol) **17a** mit 7,11 g (42 mmol) **6e** liefert 7,10 g (96%) **18c**, gelbes Öl mit *Kp.* 149 °C/0,001 Torr. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ /ppm = 0,86 [t, *J* = 7,1 Hz, 3H, CH₂–CH₃], 2,55 [s, 3H, CH₃], 3,12 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3,96 [q, *J* = 7,1 Hz, 2H, CH₂–CH₃], 6,26 [s, 1H, 5-H], 7,32–7,37 [m, 5H, Ar-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ /ppm = 13,57 [CH₂–CH₃], 23,59 [CH₃], 37,82 [N(CH₃)₂], 60,48 [CH₂CH₃], 103,34 [C-3], 115,83 [C-5], 127,68; 127,75; 128,22; 141,06 [C–Ar], 150,75 [C-4], 156,22 [C-6], 158,54 [C-2], 169,67 [CO₂]. – IR (CDCl₃): ν /cm⁻¹ = 1710 (CO), 1590, 1540, 1510 (Ar).

C₁₇H₂₀N₂O₂ Ber.: C 71,80 H 7,09 N 9,85
(284,36) Gef.: C 71,85 H 7,22 N 9,77.

4-(*p*-Chlorphenyl)-6-dimethylamino-2-methyl-pyridin-3-carbonsäureethylester (**18d**)

Aus 3,23 g (25 mmol) **17a** und 8,39 g (30 mmol) **6f** erhält man (18 h, Variante B) 5,82 g (73%) **18d**, gelbes Öl mit *Kp.* 165 °C/0,01 Torr, das nach Anreiben auskristallisiert, *F.* 56–60 °C. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ /ppm = 0,94 [t, *J* = 7,1 Hz, 3H, CH₂–CH₃], 2,54 [s, 3H, CH₃], 3,11 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3,99 [q, *J* = 7,1 Hz, 2H, CH₂–CH₃], 6,19 [m, 1H, 5-H], 7,24, 7,34 [je d, *J* = 8,6 Hz, 4H, ArH]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ /ppm = 13,67 [CH₂–CH₃], 23,64 [CH₃], 37,76 [N(CH₃)₂], 60,55 [CH₂CH₃], 103,12 [C-3], 115,52 [C-5], 128,36; 129,06; 133,82; 139,51 [C–Ar], 149,52 [C-4], 156,48 [C-6], 158,47 [C-2], 168,81 [CO₂Et]. – IR (KBr): ν /cm⁻¹ = 1720 (C=O), 1600, 1570, 1535, 1510, 1490 (Ar).

C₁₇H₁₉N₂O₂Cl Ber.: C 64,05 H 6,01 N 8,79 Cl 11,12
(318,80) Gef.: C 64,20 H 6,11 N 8,70 Cl 11,06.

3-Acetyl-6-dimethylamino-2-methyl-pyridin (**18e**)

Nach 50 h erhält man aus 3,97 g (40 mmol) **17b** und 7,62 (45 mmol) **6a** (Variante B) 4,50 g (63%) **18e** mit *Kp.* 105 °C/0,005 Torr und *F.* 40–41 °C. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ /ppm = 2,48 [s, 3H, CH₃], 2,7 [s, 3H, CH₃CO], 3,15 [s, 6H, N(CH₃)₂], 6,31 [d, *J* = 8,9 Hz, 1H, 5-H], 7,85 [d, *J* = 8,9 Hz, 1H, 4-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ /ppm = 26,31 [CH₃], 28,58 [CH₃CO], 37,61 [N(CH₃)₂], 101,49 [C-3], 120,09 [C-5], 139,91 [C-4], 158,98 [C-6], 160,3 [C-2], 197,49 [CO]. – IR (CDCl₃): ν /cm⁻¹ = 1670 (C=O), 1590, 1550, 1510 (Ar).

$C_{10}H_{14}N_2O$ Ber.: C 67,39 H 7,92 N 15,72
(178,24) Gef.: C 67,19 H 7,96 N 15,87.

3-Acetyl-6-dimethylamino-4-methoxymethyl-2-methyl-pyridin (18f)

2,47 g (25 mmol) **17b** werden mit 6,40 g (30 mmol) **6b** 47 h umgesetzt und nach Variante B aufgearbeitet. Ausb. 3,55 g (63%) **18f**, hellgelbes Öl mit *Kp.* 97–99 °C/0,01 Torr. – 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta/ppm = 2,41$; 2,47 [je s, 3H, CH_3], 3,10 [s, 6H, $N(CH_3)_2$], 3,35 [s, 3H, O- CH_3], 4,38 [s, 2H, CH_2O], 6,37 [s, 1H, 5-H]. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta/ppm = 23,61$ [CH_3], 32,25 [CH_3CO], 37,73 [$N(CH_3)_2$], 58,50 [OCH_3], 72,34 [CH_2CO], 101,13 [C-3], 124,00 [C-5], 145,93 [C-4], 153,04 [C-6], 158,58 [C-2], 205,39 [CO]. – IR ($CDCl_3$): $\nu/cm^{-1} = 1685$ (C=O), 1595, 1545, 1510 (Ar).

$C_{12}H_{18}N_2O_2$ Ber.: C 64,84 H 8,16 N 12,60
(222,29) Gef.: C 64,61 H 8,38 N 12,70.

3-Acetyl-6-dimethylamino-2-methyl-4-phenyl-pyridin (18g)

Aus 2,58 g (26 mmol) **17b** und 7,36 g (30 mmol) **6e** erhält man (69 h, Variante B) 6,00 g (90%) **18g**, schwachgelber Feststoff mit *Kp.* 131 °C/0,001 Torr, *F.* 97–100 °C. – 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta/ppm = 1,83$ [s, 3H, CH_3], 2,46 [s, 3H, CH_3CO], 3,12 [s, 6H, $N(CH_3)_2$], 6,26 [s, 1H, 5-H], 7,33–7,42 [m, 5H, Ar-H]. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta/ppm = 23,47$ [CH_3], 32,41 [CH_3CO], 37,8 [$N(CH_3)_2$], 103,09 [C-3], 124,80 [C-5], 128,32; 128,49; 128,82; 140,3 [C-Ar], 149,28 [C-4], 154,31 [C-6], 158,22 [C-2], 205,91 [CO]. – IR ($CDCl_3$): $\nu/cm^{-1} = 1680$ (C=O), 1590, 1580, 1530, 1510, 1500 (Ar).

$C_{16}H_{18}N_2O$ Ber.: C 75,56 H 7,13 N 11,01
(254,33) Gef.: C 75,77 H 7,36 N 11,01.

3-Acetyl-4-(p-chlorphenyl)-6-dimethylamino-2-methyl-pyridin (18h)

1,98 g (20 mmol) **17b** werden mit 6,44 g (23 mmol) **6f** (21 h, Variante B) umgesetzt. Ausb. 4,42 g (77%) **18h**, schwachgelber Feststoff mit *Kp.* 161 °C/0,001 Torr, *F.* 83–84 °C. – 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta/ppm = 1,88$ [s, 3H, CH_3], 2,44 [s, 3H, CH_3CO], 3,13 [s, 6H, $N(CH_3)_2$], 6,21 [s, 1H, 5-H], 7,29; 7,39 [je d, $J = 8,5$ Hz, 4H, Ar-H]. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta/ppm = 23,89$ [CH_3], 32,52 [CH_3CO], 37,76 [$N(CH_3)_2$], 102,85 [C-3], 124,6 [C-5], 128,99; 129,59; 134,65; 138,68 [C-Ar], 147,86 [C-4], 154,42 [C-6], 158,18 [C-2], 205,61 [CO]. – IR (KBr): $\nu/cm^{-1} = 1690$ (C=O), 1600, 1590, 1570, 1530, 1490 (Ar).

$C_{16}H_{17}N_2OCl$ Ber.: C 66,55 H 5,93 N 9,70 Cl 12,28
(288,78) Gef.: C 66,59 H 6,06 N 9,82 Cl 12,50.

6-Dimethylamino-2-methyl-pyridin-3-carbonitril (18i)

1,64 g (20 mmol) **17c** werden mit 3,89 g (23 mmol) **6a** 43 h umgesetzt und nach Variante B aufgearbeitet. **18i** wird als farblos-er Feststoff mit *Kp.* 75 °C/0,05 Torr, *F.* 69 °C (Essigester) erhalten. Ausb. 3,83 g (55%). – 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta/ppm = 2,55$ [s, 3H, CH_3], 3,14 [s, 6H, $N(CH_3)_2$], 6,31 [d, $J = 8,9$ Hz, 1H, 5-H], 7,51 [d, $J = 8,9$ Hz, 1H, 4-H]. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta/ppm = 23,78$ [CH_3], 37,72 [$N(CH_3)_2$], 94,09 [C-5], 102,53 [C-3], 119,49 [CN], 140,18 [C-4], 159,21 [C-6], 161,58 [C-2]. – IR (KBr): $\nu/cm^{-1} = 2200$ (CN), 1645, 1600 (Ar). $C_9H_{11}N_3$ Ber.: C 67,05 H 6,88 N 26,07
(161,21) Gef.: C 66,86 H 6,89 N 25,97.

6-Dimethylamino-4-methoxymethyl-2-methyl-pyridin-3-carbonitril (18j)

1,64 g (20 mmol) **17c** werden mit 4,91 g (23 mmol) **6b** 44 h umgesetzt und nach Variante A aufgearbeitet. **18j** wird als farblos-er Feststoff mit *F.* 104 °C (Essigester) erhalten. Ausb. 1,88 g (45%). – 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta/ppm = 2,55$ [s, 3H, CH_3], 3,15 [s, 6H, $N(CH_3)_2$], 3,49 [s, 3H, OCH_3], 4,49 [s, 2H, CH_2O], 6,47 [s, 1H, 5-H]. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta/ppm = 23,74$ [CH_3], 37,80 [$N(CH_3)_2$], 59,01 [OCH_3], 71,68 [CH_2O], 92,43 [C-5], 100,19 [C-3], 117,87 [CN], 150,81 [C-4], 159,39 [C-6], 161,87 [C-2]. – IR (KBr): $\nu/cm^{-1} = 2200$ (CN), 1600, 1520 (Ar).

$C_{11}H_{15}N_3O$ Ber.: C 64,37 H 7,37 N 20,47
(205,26) Gef.: C 64,30 H 7,46 N 20,72.

6-Dimethylamino-2-methyl-4-phenyl-pyridin-3-carbonitril (18k)

Aus 1,64 g (20 mmol) **17c** und 6,14 g (30 mmol) **6e** erhält man (43 h, Variante A) 2,4 g (51%) **18k**, mit *F.* 125 °C (Essigester). – 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta/ppm = 2,65$ [s, 3H, CH_3], 3,15 [s, 6H, $N(CH_3)_2$], 6,31 [s, 1H, 5-H], 7,44–7,52 [m, 5H, Ar-H]. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta/ppm = 24,30$ [CH_3], 37,86 [$N(CH_3)_2$], 93,96 [C-5], 102,79 [C-3], 119,25 [CN], 128,30; 128,68; 129,21; 137,92 [C-Ar], 153,44 [C-4], 159,06 [C-6], 162,78 [C-2]. – IR (KBr): $\nu/cm^{-1} = 2200$ (CN), 1600, 1580, 1520 (Ar).

$C_{15}H_{15}N_3$ Ber.: C 75,92 H 6,37 N 17,71
(237,31) Gef.: C 76,05 H 6,22 N 17,97.

4-(p-Chlorphenyl)-6-dimethylamino-2-methyl-pyridin-3-carbonitril (18l)

Die Umsetzung (24 h, Variante A) von 2,05 g (25 mmol) **17c** mit 8,39 g (30 mmol) **6f** liefert 5,0 g (74%) **18l**, farblos-er Feststoff mit *F.* 210 °C (Essigester/Acetonitril 2:1). – 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta/ppm = 2,64$ [s, 3H, CH_3], 3,17 [s, 6H, $N(CH_3)_2$], 6,27 [s, 1H, 5-H], 7,42; 7,47 [je d, $J = 8,8$ Hz, je 2H, Ar-H]. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta/ppm = 24,26$ [CH_3], 37,87 [$N(CH_3)_2$], 93,71 [C-5], 102,55 [C-3], 119,02 [CN], 128,93; 129,64; 135,42; 136,32 [C-Ar], 152,2 [C-4], 159,03 [C-6], 162,95 [C-2]. – IR (KBr): $\nu/cm^{-1} = 2200$ (CN), 1600, 1570, 1530, 1495 (Ar).

$C_{15}H_{14}N_3Cl$ Ber.: C 66,30 H 5,19 N 15,46 Cl 13,05
(271,75) Gef.: C 66,42 H 5,19 N 15,64 Cl 12,93.

2-Dimethylamino-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-5-on (20a)

Die Umsetzung (43 h, Variante B) von 2,22 g (20 mmol) **19a** mit 3,89 g (23 mmol) **6a** liefert 2,15 g (55%) **20a**, farblos-er Feststoff mit *Kp.* 108–115 °C/0,005 Torr, *F.* 97 °C (Essigester). – 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta/ppm = 2,04$ –2,14 [m, 2H, 7-H], 2,53–2,58 [m, 2H, 8-H], 2,87–2,92 [m, 2H, 6-H], 3,17 [s, 6H, $N(CH_3)_2$], 6,42 [d, $J = 9,0$ Hz, 1H, 3-H], 8,02 [d, $J = 9,0$ Hz, 1H, 4-H]. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta/ppm = 22,23$ [C-7], 33,08 [C-8], 37,81 [$N(CH_3)_2$], 38,22 [C-6], 104,22 [C-3], 117,91 [C-4a], 136,18 [C-4], 160,19 [C-8a], 164,63 [C-2], 196,84 [C-5]. – IR (KBr): $\nu/cm^{-1} = 1645$ cm^{-1} (CO), 1590 (Ar). $C_{11}H_{14}N_2O$ Ber.: C 69,44 H 7,42 N 14,72
(190,25) Gef.: C 69,14 H 7,44 N 14,62.

2-Dimethylamino-4-phenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-5-on (20b)

2,22 g (20 mmol) **19a** werden mit 6,14 g (25 mmol) **6e** 43 h

umgesetzt und nach Variante A aufgearbeitet. Ausb. 1,15 g (21%) **20b**, hellbrauner Feststoff mit *F.* 145 °C (Essigester). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 2,03–2,13 [m, 2H, 7-H], 2,48–2,53 [m, 2H, 8-H], 2,95–3,00 [m, 2H, 6-H], 3,15 [s, 6H, N(CH₃)₂], 6,14 [s, 1H, 3-H], 7,22–7,35 [m, 5H, Ar-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 21,78 [C-7], 34,24 [C-8], 37,74 [N(CH₃)₂], 39,70 [C-6], 107,03 [C-3], 116,34 [C-4a], 127,09; 127,56; 127,65; 142,05 [C-Ar], 153,13 [C-4], 158,79 [C-8a], 165,80 [C-2], 196,12 [C-5]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1660 (CO), 1590, 1520 (Ar).

C₁₇H₁₈N₂O Ber.: C 76,66 H 6,81 N 10,52
(266,34) Gef.: C 76,77 H 6,82 N 10,39.

4-(*p*-Chlorphenyl)-2-dimethylamino-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-5-on (**20c**)

Aus 2,78 g (25 mmol) **19a** und 8,39 g (30 mmol) **6f** erhält man (24 h, Variante A) 2,67 g (36%) **20c**, farbloser Feststoff mit *F.* 177–178 °C (Essigester). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 2,03–2,13 [m, 2H, 7-H], 2,47–2,52 [m, 2H, 8-H], 2,95–3,00 [m, 2H, 6-H], 3,16 [s, 6H, N(CH₃)₂], 6,14 [s, 1H, 3-H], 7,15, 7,31 [je d, *J* = 8,5 Hz, je 2H, Ar-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 21,73 [C-7], 34,2 [C-8], 37,75 [N(CH₃)₂], 39,67 [C-6], 106,87 [C-3], 116,08 [C-4a], 127,83; 128,0; 133,05; 140,48 [C-Ar], 151,87 [C-4], 158,76 [C-8a], 166,00 [C-2], 196,16 [C-5]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1660 (CO), 1600, 1590, 1520, 1490 (Ar).

C₁₇H₁₇N₂OCl Ber.: C 67,88 H 5,70 N 9,31 Cl 11,79
(300,79) Gef.: C 67,91 H 5,74 N 9,32 Cl 11,85.

7,7-Dimethyl-2-dimethylamino-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-5-on (**20d**)

Die Umsetzung (46 h, Variante B) von 2,78 g (20 mmol) **19b** mit 4,23 g (25 mmol) **6a** liefert 3,29 g (60%) **20d**, schwachgelber Feststoff mit *Kp.* 129 °C/0,005 Torr, *F.* 75–77 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 1,08 [s, 6H, CH₃], 2,42 [s, 2H, 8-H], 2,79 [m, 2H, 6-H], 3,17 [s, 6H, N(CH₃)₂], 6,41 [d, *J* = 8,9 Hz, 1H, 3-H], 8,01 [d, *J* = 8,9 Hz, 1H, 4-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 28,39 [CH₃], 32,82 [C-7], 37,82 [N(CH₃)₂], 48,86 [C-8], 51,77 [C-6], 103,98 [C-3], 116,78 [C-4a], 135,73 [C-4], 160,55 [C-8a], 163,20 [C-2], 196,68 [C-5]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1650 (CO), 1600, 1560, 1510 (Ar). C₁₃H₁₈N₂O Ber.: C 71,53 H 8,31 N 12,83
(218,30) Gef.: C 71,37 H 8,39 N 12,93.

7,7-Dimethyl-2-dimethylamino-4-phenyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin (**20e**)

3,28 g (25 mmol) **19b** werden mit 7,36 g (30 mmol) **6e** 45 h umgesetzt (Variante B). Ausb. 5,50 g (74%) **20e**, schwachgelber Feststoff mit *Kp.* 178 °C/0,003 Torr, *F.* 142–143 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 1,1 [s, 6H, CH₃], 2,38 [s, 2H, 8-H], 2,89 [s, 2H, 6-H], 3,16 [s, 6H, N(CH₃)₂], 6,18 [s, 1H, 3-H], 7,20–7,39 [m, 5H, Ar-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 28,28 [CH₃], 32,26 [C-7], 37,73 [N(CH₃)₂], 47,98 [C-8], 53,39 [C-6], 106,78 [C-3], 115,28 [C-4a], 127,07; 127,62; 141,89 [C-Ar], 152,7 [C-4], 159,12 [C-8a], 164,32 [C-2], 196,07 [C-5]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1670 (CO), 1580, 1540, 1510 (Ar).

C₁₉H₂₂N₂O Ber.: C 77,52 H 7,53 N 9,52
(294,40) Gef.: C 77,51 H 7,55 N 9,55.

4-(*p*-Chlorphenyl)-7,7-dimethyl-2-dimethylamino-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-5-on (**20f**)

Aus 3,48 g (25 mmol) **19b** und 8,39 g (30 mmol) **6f** erhält man (24 h, Variante A) 3,51 g (43%) **20f**, farbloser Feststoff mit *F.* 161–162 °C (Essigester). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 1,09 [s, 6H, CH₃], 2,37 [s, 2H, 8-H], 2,88 [s, 2H, 6-H], 3,16 [s, 6H, N(CH₃)₂], 6,13 [s, 1H, 3-H], 7,15; 7,31 [je d, *J* = 8,5 Hz, 4H, Ar]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 28,25 [CH₃], 32,42 [C-7], 37,75 [N(CH₃)₂], 47,95 [C-8], 53,35 [C-6], 106,63 [C-3], 115,04 [C-5], 127,81; 129,07; 133,05; 140,32 [C-Ar], 151,44 [C-4], 159,12 [C-8a], 164,53 [C-2], 196,1 [C-5]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1660 (CO), 1590, 1520, 1500 (Ar). C₁₉H₂₁N₂OCl Ber.: C 69,40 H 6,44 N 8,52 Cl 10,78
(328,84) Gef.: C 69,22 H 6,53 N 8,46 Cl 10,95.

Umsetzung von **6b** mit 3-Amino-cyclohex-2-en-1-on (**19a**)

1,11 g (10 mmol) **19a** werden mit 2,56 g (12 mmol) **6b** 4,5 h umgesetzt und nach Variante B aufgearbeitet. Es werden 1,85 g (79%) eines Gemisches von 2-Dimethylamino-4-methoxy-methyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-5-on (**20g**) und 4-Dimethylamino-2-methoxymethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-5-on (**21a**) mit *Kp.* 130 °C/0,001 Torr, *F.* 77–90 °C im Stoffmengenverhältnis 4:1 erhalten. 1,60 g dieses Gemisches werden säulenchromatographisch über Aluminiumoxid (Akt. III) (Elution mit Petrolether/Essigester 2:1) getrennt. Es werden zunächst 1,10 g (47%) **20g** mit *F.* 81–82 °C und 0,36 g (15%) **21a** mit *F.* 88 °C erhalten.

Analytische und spektroskopische und Daten von **20g**

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 2,02–2,09 [m, 2H, 7-H], 2,52–2,57 [m, 2H, 8-H], 2,89–2,94 [m, 2H, 6-H], 3,19 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3,52 [s, 3H, OCH₃], 4,87 [d, *J* = 1,2 Hz, 2H, CH₂O], 6,75 [s, 1H, 3-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 21,99 [C-7], 34,12 [C-8], 37,76 [N(CH₃)₂], 39,93 [C-6], 58,83 [OCH₃], 73,20 [CH₂O], 100,52 [C-3], 115,15 [C-4a], 152,23 [C-4], 159,65 [C-8a], 165,85 [C-2], 198,17 [C-5]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1640 (CO), 1585, 1530, 1500 (Ar).

C₁₃H₁₈N₂O₂ Ber.: C 66,64 H 7,74 N 11,96
(234,30) Gef.: C 66,69 H 7,71 N 11,81.

Analytische und spektroskopische und Daten von **21a**

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 2,03–2,13 [m, 2H, 7-H], 2,58–2,64 [m, 2H, 8-H], 2,94–2,99 [m, 8H, N(CH₃)₂], 3,49 [s, 3H, OCH₃], 4,46 [s, 2H, CH₂O], 6,76 [s, 1H, 3-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 21,04 [C-7], 34,03 [C-8], 39,47 [C-6], 43,14 [N(CH₃)₂], 58,91 [OCH₃], 75,39 [CH₂O], 104,56 [C-3], 115,24 [C-4a], 156,9 [C-4], 159,41 [C-8a], 166,28 [C-2], 196,05 [C-5]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1640 (CO), 1580, 1510 (Ar).

C₁₃H₁₈N₂O₂ Ber.: C 66,64 H 7,74 N 11,96
(234,30) Gef.: C 66,62 H 7,86 N 11,93.

Umsetzung von **6b** mit 3-Amino-5,5-dimethyl-cyclohex-2-en-1-on (**19b**)

2,78 g (20 mmol) **19b** werden mit 4,69 g (22 mmol) **6b** 4,5 h umgesetzt und nach Variante B aufgearbeitet. Es werden 4,2 g (80%) eines Gemisches von 7,7-Dimethyl-2-dimethylamino-4-methoxymethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-5-on (**20h**) und 7,7-Dimethyl-4-dimethylamino-2-methoxymethyl-

5,6,7, 8-tetrahydrochinolin-5-on (**21b**) mit *Kp.* 134 °C/0,001 Torr, *F.* 78–90 °C im Stoffmengenverhältnis 4:1 erhalten. 4,12 g dieses Gemisches werden säulenchromatographisch über Aluminiumoxid (Akt. III) (Elution mit Petrolether/Essigester 2:1) getrennt. Es werden zunächst 2,8 g (53%) **20h** mit *F.* 90 °C und dann 0,89 g (17%) **21b** mit *F.* 85–88 °C erhalten.

Analytische und spektroskopische und Daten von **20h**

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 1,07 [s, 6H, CH₃], 2,40 [s, 2H, 8-H], 2,81 [s, 2H, 6-H], 3,19 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3,52 [s, 3H, OCH₃], 4,88 [s, 2H, CH₂O], 6,75 [s, 1H, 3-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 28,19 [CH₃], 32,32 [C-7], 37,77 [N(CH₃)₂], 47,79 [C-8], 53,46 [C-6], 58,83 [OCH₃], 73,09 [CH₂O], 100,24 [C-3], 114,05 [C-4a], 151,82 [C-4], 160,01 [C-8a], 164,40 [C-2], 198,02 [C-5]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1650 (CO), 1590, 1530, 1510 (Ar).

C₁₅H₂₂N₂O₂ Ber.: C 68,67 H 8,45 N 10,68
(262,35) Gef.: C 68,84 H 8,51 N 10,51.

Analytische und spektroskopische und Daten von **21b**

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 1,11 [s, 6H, CH₃], 2,50 [s, 2H, 8-H], 2,91 [s, 2H, 6-H], 2,96 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3,49 [s, 3H, OCH₃], 4,47 [s, 2H, CH₂O], 6,78 [s, 1H, 3-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 28,26 [CH₃], 32,35 [C-7], 43,02 [N(CH₃)₂], 47,83 [C-8], 53,77 [C-6], 58,92 [OCH₃], 75,37 [CH₂O], 104,79 [C-3], 114,49 [C-4a], 151,81 [C-4], 159,69; 164,67 [C-2, C-8a], 196,32 [C-5]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1660 (CO), 1580, 1515, 1495 (Ar).

C₁₅H₂₂N₂O₂ Ber.: C 68,67 H 8,45 N 10,68
(262,35) Gef.: C 68,91 H 8,55 N 10,43.

1,3-Dimethyl-7-dimethylamino-pyrido[2,3-d]pyrimidin-2,4(1H,3H)-dion (**23a**)

5,58 g (36 mmol) **22** werden mit 6,15 g (36 mmol) **6a** 35 h umgesetzt und nach Variante A aufgearbeitet. Ausb. 5,30 g (63%) **23a**, farbloser Feststoff mit *F.* 184 °C (Acetonitril). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 3,19 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3,42; 3,59 [je s, je 3H, NCH₃], 6,32 [d, *J* = 8,9 Hz, 1H, 6-H], 8,05 [d, *J* = 8,9 Hz, 1H, 5-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 27,96; 28,95 [NCH₃], 38,00 [N(CH₃)₂], 98,90 [C-4a], 101,45 [C-6], 137,68 [C-5], 151,02 [C-2], 152,16 [C-8a], 160,47 [C-7], 161,42 [C-4]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1690 (C=O), 1610, 1580, 1530 (Ar).

C₁₁H₁₄N₄O₂ Ber.: C 56,40 H 6,02 N 23,92
(234,26) Gef.: C 56,19 H 5,99 N 24,17.

1,3-Dimethyl-7-dimethylamino-5-methoxymethyl-pyrido[2,3-d]pyrimidin-2,4(1H,3H)-dion (**23b**)

Aus 5,23 g (34 mmol) **22** und 8,30 g (39 mmol) **6b** erhält man (1,5 h, Variante A) 5,06 g (54%) **23b**, farbloser Feststoff mit *F.* 190 °C (Acetonitril). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 3,19 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3,37; 3,54 [je s, je 3H, NCH₃], 3,58 [s, 3H, OCH₃], 4,93 [s, 2H, CH₂O], 6,61 [s, 1H, 6-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 27,76; 29,52 [NCH₃], 37,93 [N(CH₃)₂], 58,90 [OCH₃], 72,48 [CH₂O], 96,01 [C-4a], 97,95 [C-6], 151,84 [C-2], 152,16 [C-5, C-8a], 159,67 [C-7], 161,47 [C-4]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1700, 1600 (C=O), 1610, 1560, 1535 (Ar).

C₁₃H₁₈N₄O₃ Ber.: C 56,10 H 6,52 N 20,13
(278,31) Gef.: C 56,30 H 6,63 N 20,17.

Umsetzung von **6e** mit 6-Amino-1,3-dimethyluracil (**22**)

4,03 g (26 mmol) **22** werden mit 7,36 g (30 mmol) **6e** 69 h umgesetzt und nach Variante A aufgearbeitet. Es wird ein Gemisch aus 1,3-Dimethyl-7-dimethylamino-5-phenyl-pyrido[2,3-d]pyrimidin-2,4(1H,3H)-dion (**23c**) und 1,3-Dimethyl-5-dimethylamino-7-phenyl-pyrido[2,3-d]pyrimidin-2,4(1H,3H)-dion (**24a**) mit *F.* 149–152 °C (Acetonitril) im Stoffmengenverhältnis 3:1 erhalten. Ausb. 6,00 g (75%).

C₁₇H₁₈N₄O₂ Ber.: C 65,79 H 5,85 N 18,05
(310,36) Gef.: C 65,94 H 5,94 N 18,25.

Umsetzung von **6f** mit 6-Amino-1,3-dimethyluracil (**22**)

Die Reaktion von 3,88 g (25 mmol) **22** mit 8,39 g (30 mmol) **6f** (24 h, Variante A) ergibt ein Gemisch aus 5-(*p*-Chlorphenyl)-1,3-dimethyl-7-dimethylamino-pyrido[2,3-d]pyrimidin-2,4(1H,3H)-dion (**23d**) und 7-(*p*-Chlorphenyl)-1,3-dimethyl-5-dimethylamino-pyrido[2,3-d]pyrimidin-2,4(1H,3H)-dion (**24b**) im Stoffmengenverhältnis 3:1 mit *F.* teilweise 198–199 °C und 215–216 °C (Essigester/Acetonitril 1:2). Ausb. 6,96 g (81%).

C₁₇H₁₇N₄O₂Cl Ber.: C 59,22 H 4,97 N 16,25 Cl 10,28
(344,80) Gef.: C 59,07 H 5,03 N 16,35 Cl 10,30.

Trennung der Isomeren (**23c/24a**)

Zu 3,09 g (10 mmol) des Gemisches aus **23c/24a** in 40 ml Acetanhydrid werden 1,67 g (10 mmol) 60%-ige Perchlorsäure bei 0 °C zugetropft. Es wird noch 1 h bei RT gerührt. Anschließend werden 40 ml Diethylether zugegeben. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit 50 ml Acetonitril 10 min unter Rückfluß erhitzt und heiß abfiltriert. Bei dem so erhaltenen farblosen Feststoff handelt es sich um 1,3-Dimethyl-5-dimethylamino-7-phenyl-pyrido[2,3-d]pyrimidin-2,4(1H,3H)-dion-8-ium-perchlorat (**26a**) mit *F.* 296 °C. Ausb. 1,30 g (32%).

C₁₇H₁₉N₄O₆Cl Ber.: C 49,70 H 4,66 N 13,64 Cl 8,63
(410,80) Gef.: C 49,55 H 4,74 N 13,59 Cl 8,58.

Aufgrund der Schwerlöslichkeit von **26a** in allen zur Verfügung stehenden Lösungsmitteln ([d6]-Aceton, [d3]-Acetonitril, [d6]-Benzol, Deuteriochloroform, [d6]-DMSO, Deuterio-trifluoroessigsäure) konnte kein NMR-Spektrum aufgenommen werden. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1720 (C=O), 1690, 1620, 1580 (Ar). Aus dem Filtrat kristallisiert 1,3-Dimethyl-7-dimethylamino-5-phenyl-pyrido[2,3-d]pyrimidin-2,4(1H,3H)-dion-8-ium-perchlorat (**25a**) als farbloser Feststoff *F.* 232 °C aus. Ausb. 2,42 g (59%). – ¹H-NMR (CD₃CN/TMS): δ/ppm = 3,36 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3,21, 3,74 [je s, je 3H, NCH₃], 6,60 [s, 1H, 6-H], 7,32–7,46 [m, 5H, ArH]. – ¹³C-NMR (CD₃CN/TMS): δ/ppm = 28,88; 30,78 [NCH₃], 41,23 [N(CH₃)₂], 99,94 [C-4a], 108,45 [C-6], 128,67; 128,78; 129,71; 139,32 [C-Ar], 149,05 [C-5], 151,00 [C-2], 153,33 [C-8a], 158,57 [C-7], 159,2 [C-4]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 3390 (NH), 1720, 1690 (C=O), 1650, 1620, 1580 (Ar).

C₁₇H₁₉N₄O₆Cl Ber.: C 49,70 H 4,66 N 13,64 Cl 8,63
(410,80) Gef.: C 49,83 H 4,67 N 13,65 Cl 8,36.

Deprotonierung der Salze **25a** und **26a**

Zu 0,1 g (2,4 mmol) Natriumhydrid (60%-ig in Weißöl) in

10 ml THF werden 0,08 g (2,4 mmol) Methanol zugetropft. Es wird kurz aufgeköcht. Nach dem Abkühlen wird 1,00 g (2,4 mmol) **26a** bei 0 °C zugegeben und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 20 ml Wasser aufgenommen und abfiltriert. Der erhaltene Niederschlag wird aus Essigester umkristallisiert. **24a** wird als farbloser Feststoff mit *F.* 186 °C erhalten. Ausb. 0,40 g (53%). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 3,08 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3,45, 3,75 [je s, je 3H, NCH₃], 6,97 [s, 1H, 6-H], 7,45–7,48 [m, 3H, Ar-H], 8,01–8,05 [m, 2H, Ar-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 28,38; 30,06 [NCH₃], 43,76 [N(CH₃)₂], 97,15 [C-4a], 102,42 [C-6], 127,19; 128,64; 129,92; 138,5 [C-Ar], 151,76 [C-2], 153,61 [C-5], 158,04 [s, C-7], 159,77; 159,98 [C-8a, C-4]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1690, 1670, (C=O), 1590, 1580, 1540 (Ar).

C₁₇H₁₈N₄O₂ Ber.: C 65,79 H 5,85 N 18,05
(310,36) Gef.: C 65,80 H 5,91 N 18,15.

2,00 g (4,9 mmol) **25a** werden wie vorstehend bei der Deprotonierung von **26a** beschrieben mit 0,2 g (4,9 mmol) Natriumhydrid (60%-ig in Weißöl) und 0,16 g (4,9 mmol) Methanol umgesetzt. **23c** wird als farbloser Feststoff mit *F.* 184–185 °C (Essigester) erhalten. Ausb. 0,96 g (63%). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 3,19 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3,31, 3,68 [je s, je 3H, NCH₃], 6,14 [s, 1H, 6-H], 7,25–7,34 [m, 2H, Ar-H], 7,37–7,43 [m, 3H, Ar-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 27,98; 29,69 [NCH₃], 37,92 [N(CH₃)₂], 97,28 [C-4a], 104,45 [C-6], 127,56; 127,7; 140,68 [C-Ar], 152,05; 152,19 [C-5, C-2], 154,54 [C-8a], 158,83 [C-7], 160,52 [C-4]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1700 (C=O), 1650, 1600, 1550, 1500 (Ar).

C₁₇H₁₈N₄O₂ Ber.: C 65,79 H 5,85 N 18,05
(310,36) Gef.: C 65,69 H 5,83 N 17,95.

Trennung der Isomeren (23d/24b)

Zu einer Suspension von 4,46 (12,9 mmol) des Gemisches aus **23d/24b** in 100 ml Diethylether werden 2,10 g (12,9 mmol) HBF₄ (54%-ig in Diethylether) zugetropft. Es wird 20 h bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und anschließend mit 100 ml Acetonitril aufgeköcht. Es wird heiß abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Der Filterkuchen ergibt 1,15 g 7-(*p*-Chlorphenyl)-1,3-dimethyl-5-dimethylamino-pyrido[2,3-*d*]pyrimidin-2,4(1H, 3H)-dion-8-ium-tetrafluorborat (**26b**) mit *F.* >300 °C. Durch Einengen des Filtrats werden 3,88 g 5-(*p*-Chlorphenyl)-1,3-dimethyl-7-dimethylamino-pyrido[2,3-*d*]pyrimidin-2,4(1H, 3H)-dion-8-ium-tetrafluorborat (**25b**) mit *F.* 242 °C erhalten. Wegen der Schwerlöslichkeit der Salze wurde auf eine NMR-spektroskopische Untersuchung verzichtet.

Deprotonierung von 25b und 26b

Zu einer Suspension von 0,12 g (3,0 mmol) Natriumhydrid (60%-ig in Weißöl) in 20 ml THF werden 0,11 g (3,0 mmol) Methanol zugegeben. Es wird kurz aufgeköcht. Nach dem Erkalten werden 1,15 g (2,9 mmol) **26b** zugegeben. Die Reaktionsmischung wird nochmals kurz zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 40 ml Methylenchlorid aufgenommen. Es wird 3 mal mit 20 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungs-

mittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. **24b** wird als farbloser Feststoff mit *F.* 222–223 °C erhalten. Ausb. 0,80 g (80%). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 3,09 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3,45; 3,73 [je s, je 3H, NCH₃], 6,92 [s, 1H, 6-H], 7,41–7,44; 7,95–7,99 [je m, je 2H, Ar-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 28,40; 30,06 [NCH₃], 43,77 [N(CH₃)₂], 97,1 [C-4a], 102,12 [C-6], 128,45; 128,80; 135,98; 136,88 [C-Ar], 151,68 [C-2], 153,61 [C-5], 156,65 [C-7], 159,70 [C-8a], 159,87 [C-4]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1690 (C=O), 1650, 1610, 1590, 1570, 1535, 1490 (Ar).

C₁₇H₁₇N₄O₂Cl Ber.: C 59,22 H 4,97 N 16,25 Cl 10,28
(344,80) Gef.: C 58,95 H 5,05 N 16,09 Cl 10,37.

3,88 g (9,77 mmol) **25b** werden wie vorstehend bei der Deprotonierung von **26b** beschrieben mit 0,39 g (9,8 mmol) Natriumhydrid (60%-ig in Weißöl) und 0,31 g (9,8 mmol) Methanol umgesetzt. Es werden 2,7 g (80%) **23d** mit *F.* 236–237 °C (Acetonitril) und durch Eindampfen des Filtrats 0,35 g (10%) eines Gemisches **23d/24b** (*F.* 195–230 °C) erhalten. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 3,20 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3,32; 3,68 [je s, je 3H, NCH₃], 6,10 [s, 1H, 6-H], 7,20–7,25; 7,34–7,4 [je m, je 2H, Ar-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 27,97; 29,72 [NCH₃], 37,95 [N(CH₃)₂], 97,02 [C-4a], 104,34 [C-6], 127,76; 129,2; 133,60; 139,03 [C-Ar], 151,93 [C-5], 152,24 [C-2], 153,22 [C-8a], 158,82 [C-7], 160,54 [C-4]. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 1690 (C=O), 1650, 1600, 1530, 1490 (Ar).

C₁₇H₁₇N₄O₂Cl Ber.: C 59,22 H 4,97 N 16,25 Cl 10,28
(344,80) Gef.: C 59,01 H 5,00 N 16,13 Cl 10,29.

7-Dimethylamino-1,3,5-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrido[2,3-*d*]pyrimidin-6-carbonitril (**27**)

Eine Mischung aus 1,55 g (10 mmol) **22** und 1,95 g (10 mmol) **16** in 5 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid wird unter Rühren 3 h auf 130 °C erhitzt. Die sich beim Abkühlen abscheidenden Kristalle werden abgesaugt und sorgfältig nacheinander mit *N,N*-Dimethylformamid, Methanol und Ether gewaschen. Ausb. 1,86 g (68%) **27**, fahlorangefarbene Kristalle mit *F.* 209–211 °C (DMF). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): δ/ppm = 2,66 [s, 3H, C-CH₃], 3,23 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3,41 und 3,65 [je s, 6H, N-CH₃]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 273 (40; M⁺), 258 (100; M⁺-CH₃), 244 (37), 216 (8), 201 (13).

C₁₃H₁₅N₅O₂ Ber.: C 57,13 H 5,53 N 25,63
(273,29) Gef.: C 56,99 H 5,58 N 25,55.

2,3-Dihydro-6-dimethylamino-2-phenyl-3-oxo-1H-pyrazolo[3,4-*b*]pyridin (**30a**)

Zu 3,50 g (20 mmol) **28** in 30 ml Diethylether werden 3,39 g (20 mmol) **6a** in 20 ml Ether zugetropft und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene orange Feststoff (unreines **30a**) wird abgesaugt, mit Essigester und Ether gewaschen und 1 h im Wasserstrahlpumpenvakuum auf 155 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril/DMSO (5:1) wird **30a** als schwachbeiger Feststoff mit *F.* 281–282 °C (Zers.) erhalten. Ausb. 4,42 g (87%). – ¹H-NMR ([d₆]-DMSO/TMS): δ/ppm = 3,14 [s, 6H, N(CH₃)₂], 6,51 [d, *J* = 8,5 Hz, 1H, 5-H], 7,12–7,18 [m, 1H, Ar-H], 7,40–7,46; 7,76–7,84 [je m, je 2H, Ar-H], 7,82 [d, *J* = 8,5 Hz, 1H, 4-H], 10,78 [bs,

1H, NH]. – ^{13}C -NMR ($[\text{d}_6]$ -DMSO/TMS): δ/ppm = 37,87 [N(CH₃)₂], 98,46 [C-3a], 102,30 [C-5], 118,30; 123,7; 128,71; 133,06 [C-4], 138,09 [C-Ar], 158,82 [C-7a], 159,9 [C-6], 161,05 [C-3]. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 2990 (NH), 1620 (CO), 1600, 1580, 1540, 1495 (Ar).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ Ber.: C 66,13 H 5,55 N 22,03 (254,29) Gef.: C 65,89 H 5,60 N 22,26.

2,3-Dihydro-6-dimethylamino-4-methoxymethyl-2-phenyl-3-oxo-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridin (30b)

Zu 1,75 g (10 mmol) **28** in 30 ml Ether werden 2,35 g (11 mmol) **6b** in 20 ml Ether zugetropft und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene orange Feststoff wird abgesaugt, mit Ether gewaschen und 1 h im Wasserstrahlpumpenvakuum auf 115 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril werden 2,28 g (76%) **30b**, schwach-farbiger Feststoff mit *F.* 219–220 °C (Zers.), erhalten. – ^1H -NMR ($[\text{d}_6]$ -DMSO/TMS): δ/ppm = 3,13 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3,42 [s, 3H, OCH₃], 4,79 [s, 2H, CH₂O], 6,43 [s, 1H, 5-H], 7,11–7,17 [m, 1H, ArH], 7,39–7,45; 7,78–7,81 [je m, je 2H, ArH], 10,76 [bs, 1H, NH]. – ^{13}C -NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 38,49 [N(CH₃)₂], 59,02 [OCH₃], 69,62 [CH₂O], 97,47 [C-3a], 99,23 [C-5], 118,11; 124,39; 128,99; 138,17 [C-Ar], 148,82 [C-4], 159,89 [C-7a], 161,29 [C-6], 161,71 [C-3]. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3060 (NH), 1640 (CO), 1620, 1590, 1540, 1495 (Ar). $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ Ber.: C 64,41 H 6,08 N 18,78 (330,39) Gef.: C 64,19 H 6,17 N 18,56.

2,3-Dihydro-6-dimethylamino-2,4-diphenyl-3-oxo-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridin (30c)

Zu 3,50 g (20 mmol) **28** in 30 ml Ether werden 4,91 g (20 mmol) **6e** in 20 ml Ether zugetropft und 3,5 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene orange Feststoff (rohes **29c**) wird abgesaugt und mit Essigester und Ether gewaschen und 1 h im Wasserstrahlpumpenvakuum auf 180 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril/DMSO (5:1) wird 5,28 g (80%) **30c**, schwach gelber Feststoff mit *F.* 266–267 °C (Zers.), erhalten. – ^1H -NMR ($[\text{d}_6]$ -DMSO/TMS): δ/ppm = 3,18 [s, 6H, N(CH₃)₂], 6,42 [s, 1H, 5-H], 7,12–7,18 [m, 1H, ArH], 7,39–7,47 [m, 5H, ArH], 7,75–7,85 [m, 4H, ArH], 10,89 [bs, 1H, NH]. – ^{13}C -NMR (CDCl₃/TMS): δ/ppm = 37,92 [N(CH₃)₂], 95,19 [C-3a], 102,27 [C-5], 118,61; 123,70; 127,68; 128,64; 129,23; 135,82; 138,16 [C-Ar], 149,05 [C-4], 159,43 [C-7a], 159,85 [C-6], 160,8 [C-3]. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3130 (NH), 1650 (CO), 1610, 1585, 1570, 1560, 1535, 1495 (Ar).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ Ber.: C 72,71 H 5,49 N 16,96 (330,39) Gef.: C 72,56 H 5,50 N 16,99.

4-(p-Chlorphenyl)-2,3-dihydro-6-dimethylamino-2-phenyl-3-oxo-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridin (30d)

0,88 g (5 mmol) **28** in 50 ml Ether werden mit 1,40 g (5,0 mmol) **6f** in 20 ml Ether wie bei **30c** beschrieben umgesetzt. Nach 1-stündiger Thermolyse im Wasserstrahlpumpenvakuum auf 140 °C (Ölbadtemperatur) und Umkristallisation aus Acetonitril/DMSO (5:1) erhält man 0,77 g (42%) **30d**, schwachbeiger Feststoff mit *F.* >300. – ^1H -NMR ($[\text{d}_6]$ -DMSO/TMS): δ/ppm = 3,19 [s, 6H, N(CH₃)₂], 6,44 [s, 1H, 5-H], 7,12–7,18 [m, 1H, ArH], 7,38–7,45; 7,50–7,54 [je m, je 2H, ArH], 7,77–7,82 [m, 4H, ArH], 10,89 [bs, 1H, NH]. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3260 (NH), 1675 (CO), 1600, 1570, 1550,

1530, 1490 (Ar).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{OCl}$ Ber.: C 65,85 H 4,70 N 15,36 Cl 9,72 (364,84) Gef.: C 65,99 H 4,62 N 15,30 Cl 9,67.

1,3-Dihydro-4-dimethylamino-1,6-diphenyl-3-oxo-2H-pyrazolo[3,4-b]pyridin (32a)

1,75 g (10 mmol) **31** und 2,45 g (10 mmol) **6e** werden in 30 ml THF 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit 30 ml Essigester/Acetonitril (3:1) aufgeköcht. Nach dem Erkalten wird der entstandene Feststoff abgesaugt, mit Essigester und Ether gewaschen. Ausb. 1,23 g (37%) **32a**, schwach-farbiger Feststoff mit *F.* 243 °C (Zers.). – ^1H -NMR ($[\text{d}_6]$ -DMSO/TMS): δ/ppm = 3,26 [s, 6H, N(CH₃)₂], 6,83 [s, 1H, 5-H], 7,17–7,23 [m, 1H, ArH], 7,50–7,52 [m, 2H, ArH], 8,16–8,18; 8,34–8,37 [je m, je 2H, ArH], 11,63 [bs, 1H, NH]. – ^{13}C -NMR ($[\text{d}_6]$ -DMSO/TMS): δ/ppm = 42,23 [N(CH₃)₂], 94,76 [C-3a], 97,7 [C-5], 119,38; 123,63; 127,01; 128,5; 128,73; 129,03; 139,34; 139,82 [C-Ar], 153,24 [C-4], 153,56, 153,72 [C-6, C-7a], 156,53 [C-3]. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 1600 (CO), 1560, 1495 (Ar).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ Ber.: C 72,71 H 5,49 N 16,96 (330,39) Gef.: C 72,78 H 5,60 N 16,96.

6-(p-Chlorphenyl)-1,3-dihydro-4-dimethylamino-1-phenyl-3-oxo-2H-pyrazolo[3,4-b]pyridin (32b)

0,23 g (1,3 mmol) **31** und 0,37 g (1,3 mmol) **6f** werden in 20 ml THF 18 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit 30 ml Essigester/Acetonitril (10:1) aufgeköcht. Nach dem Erkalten wird der entstandene Feststoff abgesaugt, mit Essigester und Ether gewaschen. Ausb. 0,18 g (38%) **32b**, schwachbeiger Feststoff mit *F.* 292 °C (Zers.). – ^1H -NMR ($[\text{d}_6]$ -DMSO/TMS): δ/ppm = 3,26 [s, 6H, N(CH₃)₂], 6,81 [s, 1H, 5-H], 7,16–7,22 [m, 1H, ArH], 7,47–7,58 [m, 4H, ArH], 8,16–8,22; 8,28–8,31 [je m, je 2H, ArH], 11,0 [bs, 1H, NH]. – ^{13}C -NMR ($[\text{d}_6]$ -DMSO/TMS): δ/ppm = 42,26 [N(CH₃)₂], 97,54 [C-5], 119,44; 123,66; 128,47; 128,72; 133,81; 138,12; 139,74 [C-Ar], 153,1 [C-4], 153,76 [C-6, C-7a], 155,07 [C-3]. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 1590 (CO), 1560, 1540, 1490 (Ar).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{OCl}$ Ber.: C 65,84 H 4,70 N 15,36 Cl 9,72 (364,84) Gef.: C 65,50 H 4,62 N 15,11 Cl 9,91.

References

- [1] Orthoamide. L. M. Kiesel, E. Haug, W. Kantlehner, J. Prakt. Chem./Chemiker Ztg. **1997**, 339, 159
- [2] W. Kantlehner, P. Speh, H.-J. Lehmann, H.-J. Bräuner, E. Haug, W. W. Mergen, Chemiker Ztg. **1990**, 114, 176
- [3] a) K. H. Schlingensief, K. Hartke, Arch. Pharm. (Weinheim) **1978**, 311, 36; b) V. G. Granik, A. M. Zhidkova, R. A. Dubinskii, Khim. Geterotsikl. Soedin. **1982**, 518; Chem. Heterocycl. Comp. **1982**, 395; Chem. Abstr. **1982**, 97, 55765m; c) N. B. Marchenko, V. G. Granik, Khim. Geterotsikl. Soedin. **1982**, 68; Chem. Heterocycl. Comp. **1982**, 58; Chem. Abstr. **96** (1982) 142795u; d) V. G. Granik, S. I. Grizik, N. P. Solov'eva, O. S. Anisina, Yu. N. Sheinker, Zh. Org. Khim. **20** (1984) 673; J. Org. Chem. UdSSR **1984**, 20, 613; e) L. V. Ershov, V. G. Granik, Khim. Geterotsikl. Soedin. **1985**, 646; Chem. Heterocycl. Comp. **1985**, 544; Chem. Abstr. **1985**,

- 103, 178221f; f) E. N. Dozorova, N. P. Solov'eva, V. G. Granik, Khim. Geterotsikl. Soedin. **1988**, 1109; J. Heterocycl. Comp. **1988**, 914; Chem. Abstr. **1989**, 110, 192759p; g) P. Köckritz, R. Sattler, J. Liebscher, J. Prakt. Chem. **1985**, 327, 56; h) P. Köckritz, L. Schmidt, J. Liebscher, J. Prakt. Chem. **1987**, 329, 13; i) M. Michalik, K. Zahn, P. Köckritz, J. Liebscher, J. Prakt. Chem. **1989**, 331, 1; j) Zh. A. Krasnaya, T. S. Stytsenko, V. S. Bogdanov, A. S. Dvornikov, Khim. Geterotsikl. Soedin. **1988**, 1325; Chem. Heterocycl. Comp. **1988**, 1095 und dort zitierte Arbeiten; Chem. Abstr. **1989**, 111, 133455j
- [4] a) R. Gompper, W. Elser, Liebigs Ann. Chem. **1969**, 725, 73; b) K. Peseke, Z. Chem. **1977**, 17, 288; c) K. Peseke, M. Michalik, K. Görges, Z. Chem. **1984**, 24, 327; d) K. Peseke, G. Heide, H. Feist, M. Michalik, J. Prakt. Chem. **1991**, 333, 119; e) J.-M. Catel, Y. Mollier, Bull. Soc. Chim. Fr. **1981**, II-113-II-124; f) E. Schaumann, S. Fittkau, Bull. Soc. Chim. Belg. **1985**, 94, 463; g) A. K. Gupta, H. Ila, H. Junjappa, Tetrahedron Lett. **1988**, 29, 6663; h) S. Apparao, A. Datta, H. Ila, H. Junjappa, Synthesis **1985**, 171; i) M. Hojo, R. Masuda, E. Okade, Synthesis **1991**, 46
- [5] M. Kussler, H. Balli, Helv. Chim. Acta **1989**, 72, 17
- [6] K. Peseke, K. Zahn, M. Michalik, J. Prakt. Chem./Chemiker Ztg. **1994**, 336, 357
- [7] H. Böhme, G. Ahrens, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 1030
- [8] W. Kantlehner, I. C. Ivanov, W. W. Mergen, H. Bredereck, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 372
- [9] H. Schubert, M. Regitz, Angew. Chem. **1983**, 95, 564; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1983**, 22, 553, H. Schubert, M. Regitz, Angew. Chem. Suppl. **1983**, 726
- [10] H. Schubert, I. Bast, M. Regitz, Synthesis **1983**, 661
- [11] D. Bouvy, Z. Janousek, H. G. Viehe, Bull. Soc. Chim. Belg. **1993**, 102, 129
- [12] D. Bouvy, Z. Janousek, H. G. Viehe, B. Tinant, J.-P. Declercq, Tetrahedron Lett., **1993**, 34, 1779
- [13] B. Tinant, J.-P. Declercq, D. Bouvy, Z. Janousek, H. G. Viehe, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1993**, 911
- [14] a) A. K. Shanazarov, V. V. Chistyakov, V. G. Granik, Khim. Geterotsikl. Soedin. **1986**, 127; Chem. Heterocycl. Comp. **1986**, 106; Chem. Abstr. **1986**, 105, 208495j; b) V. G. Granik, A. K. Shanazarov, N. P. Solov'eva, V. V. Chistyakov, I. V. Persianova, Yu. N. Sheinker, Khim. Geterotsikl. Soedin. **1987**, 1470; Chem. Heterocycl. Comp. **1988**, 1171; Chem. Abstr. **1988**, 109, 6384u
- [15] M. I. Cocco, C. Congiu, A. Maccioni, J. Heterocycl. Chem. **1990**, 27, 1143
- [16] R. Stieglitz, Dissertation, Universität Stuttgart 1993
- [17] W. Kantlehner, E. Haug, H. Hagen, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 298
- [18] H. Weingarten, Tetrahedron **1968**, 24, 2767
- [19] V. G. Granik, N. B. Marchenko, E. O. Sochnova, R. G. Gluskhov, T. F. Vlasova, Yu. N. Sheinker, Khim. Geterotsikl. Soedin. **1976**, 805; Chem. Abstr. **1976**, 85, 108568k
- [20] L. Golic, C. Stropnik, B. Stanovnik, M. Tisler, Heterocycles **1987**, 25, 347
- [21] E. B. Walsh, H. Wamhoff, Chem. Ber. **1989**, 122, 1673
- [22] W. Kantlehner, H. Jaus, L. Kienitz, H. Bredereck, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 2096
- [23] R. Troschütz, J. Troschütz, M. Söllhuber-Kretzer, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **1985**, 318, 777
- [24] H. Yamanaka, K. Komatsu, K. Tanji, S. Ogawa, S. Kono, M. Mizujaki, Yakugaku Zasshi **1979**, 99, 342; Chem. Abstr. **91** (1979) 175289g
- [25] I. Ivanov, L. Raev, P. Sulai, Farmatsiya (Sofia) **1984**, 34, 14; Chem. Abstr. **1984**, 101, 130533r
- [26] M. T. Cocco, C. Congiu, A. Maccioni, J. Heterocycl. Chem. **1990**, 27, 1143
- [27] M. T. Cocco, C. Congiu, A. Maccioni, V. Onnis, Synthesis **1992**, 371
- [28] H. Mertens, R. Troschütz, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **1986**, 319, 947; Chem. Abstr. **1986**, 106, 102049
- [29] M. Muraoka, T. Yamamoto, K. Enomoto, T. Takeshima, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1989**, 1241
- [30] H. Bredereck, G. Simchen, R. Wahl, F. Effenberger, Chem. Ber. **1968**, 101, 512
- [31] H. Bredereck, F. Effenberger, G. Simchen, Chem. Ber. **1964**, 97, 1403
- [32] K. Hirota, Y. Kitade, H. Sajiki, Y. Maki, Synthesis **1984**, 589
- [33] N. M. Cherdantseva, V. M. Nesterov, T. S. Safonova, Khim. Geterotsikl. Soedin. **1983**, 834; Chem. Heterocycl. Comp. **1983**, 674; Chem. Abstr. **1983**, 99, 139895h
- [34] A. Sivaprasad, J. S. Sandhu, J. N. Barnah, Indian J. Chem., Sect. B **1985**, 24, 305
- [35] M. Vettel, Dissertation, Universität Stuttgart 1995
- [36] A. K. Shanazarov, V. G. Granik, Khim. Geterotsikl. Soedin. **1987**, 423; Chem. Heterocycl. Comp. **1987**, 359; Chem. Abstr. **1987**, 107, 217439u

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. W. Kantlehner
Universität Stuttgart
Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung
Pfaffenwaldring 55
D-70569 Stuttgart