

Synthesen mit Nitrilen, LXXXVIII¹; Cyan-Nitropropenide – Synthone zur Herstellung von Nitropyridinen

Gerhard H. Reidlinger, Hans Junek*

Institut für Organische Chemie, Abteilung für Angewandte Organische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz, Heinrichstraße 28, A-8010 Graz, Austria

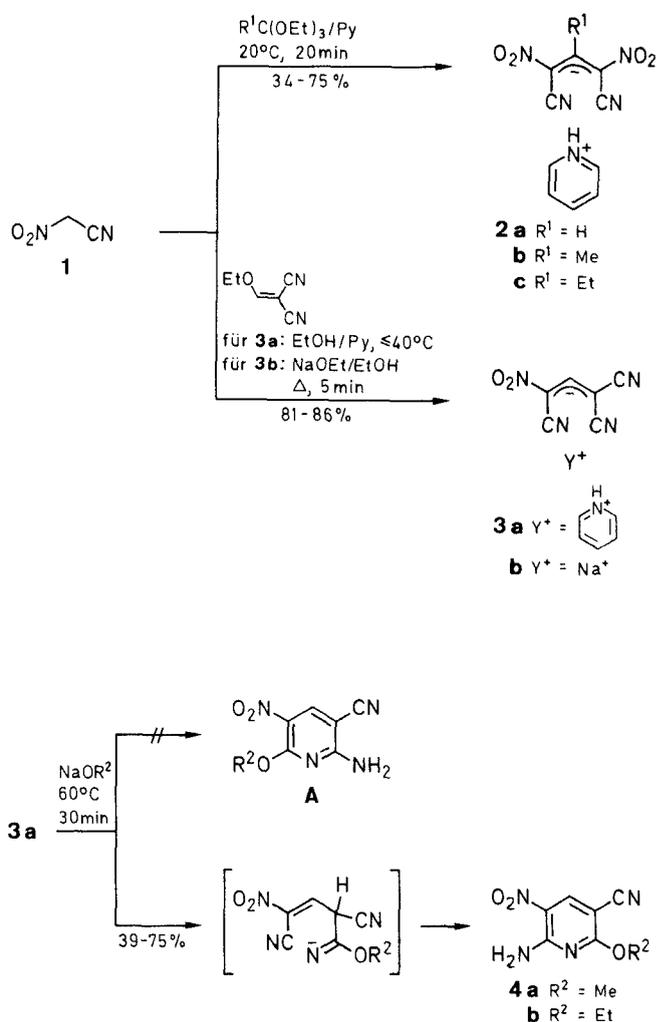
Syntheses with Nitriles, LXXXVIII¹; Cyanonitropropenides – Synthons for the Preparation of Nitropyridines

Nitroacetonitril reacts with triethyl orthoformate, orthoacetate and orthopropionate, respectively in presence of pyridine to the pyridinium salts of 1,3-dicyano-1,3-dinitro-2-propen-1-ides. With ethoxymethylenmalononitril nitroacetonitril yields 1,1,3-tricyano-3-nitropropenide, which can be cyclized with sodium methoxide or ethoxide to 2-alkoxy-6-amino-3-cyano-5-nitropyridines. Ether cleavage of the latter leads to 6-amino-3-cyano-5-nitro-2(1*H*)-pyridone, subsequent chlorination gives the corresponding 2-chloropyridine, suitable for nucleophilic substitutions. By hydrolysis of the nitrile group 6-amino-5-nitro-3-pyridine-carboxylic acid derivatives are obtained.

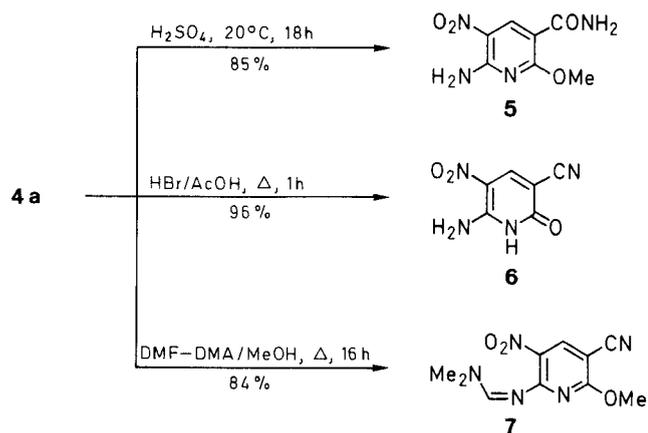
Nitroacetonitril (**1**) ist eine zum Malononitril analoge Verbindung von beträchtlicher CH-Acidität ($pK_s = 4.86$)², in der Literatur finden sich jedoch vergleichsweise nur wenige Anwendungsbeispiele von **1** für synthetische Zwecke²⁻⁶. Ein Grund dafür ist sicherlich die relativ schwierige Reinherstellung und die Instabilität von **1**. Die von Steinkopf und Bohrmann⁷ erstmals beschriebene und von Ried und Köhler² modifizierte Vorschrift, ausgehend von Nitromethan, ist auch heute noch anzuwenden und bietet bei genauer Beachtung der Reaktionsbedingungen keine Schwierigkeiten. Auf eine Reinigung von **1** wurde bewußt verzichtet und frisch hergestelltes Nitroacetonitril sofort für die Herstellung stabiler Folgeprodukte verwendet.

Für eine entsprechende Funktionalisierung von **1** wurde die bekannte Umsetzung CH-acider Verbindungen mit Orthocarbonsäureestern gewählt. So wird aus **1** mit Triethylorthoformiat in Gegenwart von Pyridin das stabile Pyridinium-1,3-dicyano-1,3-dinitro-2-propen-1-id (**2a**) und analog dazu das 2-Methyl-, **2b**, bzw. das 2-Ethyl-Derivat **2c** erhalten. Die Bildung von Alkoxy-methylen-nitroacetonitril wurde nicht beobachtet. Die Umsetzung von **1** mit Ethoxymethylen-malononitril⁸ gelingt jedoch unter sehr milden Bedingungen und es werden je nach verwendeter Base entweder das Pyridinium- oder das Natrium-1,1,3-tricyano-3-nitro-2-propen-1-id (**3a,b**) gebildet. Ebenso wie bei den bekannten 1,1,3,3-Tetracyanpropeniden^{9,10} sind die freien Säuren von **2** und **3** instabil und können nicht isoliert werden.

1,1,3,3-Tetracyanpropenide wurden bereits mehrfach für Cyclisierungsreaktionen zu substituierten Pyridinen verwendet⁹⁻¹¹, wobei die Addition von Halogenwasserstoffsäuren, bzw. Alkoholaten zur Anwendung gelangt. Entgegen den Erwartungen sind die Dinitro-dicyanpropenide **2a-c** zu solchen Ringschlüssen nicht befähigt, aus dem unsymmetrischen Tricyan-nitropropenid **3a** werden jedoch mit Alkoholaten die 2-Alkoxy-6-amino-3-cyano-5-nitropyridine **4a,b** erhalten. Bei **3a** ist ein Angriff des Nucleophils an zwei verschiedenen Nitrilgruppen möglich, wodurch neben **4a,b** auch die Bildung von **A** in Betracht gezogen werden muß. Solche regioselektiven



Reaktionen mit Halogenwasserstoffen sind bereits mehrfach beschrieben worden¹²⁻¹⁴. Am 2-Amino-1,1,3-tricyanpropen haben Junek et al.¹⁵ auch nachgewiesen, daß bei der Cyclisierung mit Alkoholaten zwei isomere Pyridine entstehen und diese aufgrund der verschiedenen pK -Werte zu trennen sind. Bei **3a** erfolgt der Angriff des Alkoxid-Ions eindeutig nur an der Dicyanmethylen-Gruppe, sodaß **4a** oder **b** als einzige Reaktionsprodukte isoliert werden können. Auf den Strukturbeweis mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie wird weiter unten eingegangen. Die auf die beschriebene Weise leicht erhältlichen Nitropyridine können, wie im folgenden gezeigt wird, vielfach funktionalisiert werden. Bekanntlich können Pyridine elektrophil nur unter verschärften Reaktionsbedingungen substituiert werden¹⁶, sodaß eine direkte Synthese mit nitro-substituierten Synthons Vorteile bringt. In der Patentliteratur finden sich auch zahlreiche Beispiele spezieller Nitropyridine mit entsprechender Bioaktivität zur Schädlingsbekämpfung¹⁷⁻¹⁹.

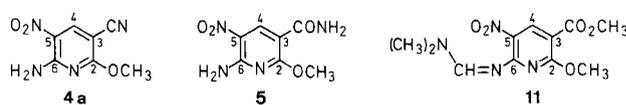


Die Nitrilgruppe in **4a** läßt sich mit Schwefelsäure zum Amid **5** hydrolysieren, Etherspaltung mit Bromwasserstoff/Eisessig führt zum Pyridon **6**, mit Dimethylformamiddimethylacetal (DMF-DMA) kann die Aminogruppe in **4a** entsprechend unter Bildung von **7** substituiert werden. Durch Chlorierung von **6** mit Phosphor(V)chlorid in Phosphorylchlorid gelangt man zu **8**, woraus mit Nucleophilen wie Cyclopropylamin oder Natrium-2,4-dichlorphenolat **9** beziehungsweise **10** zugänglich sind.

Bei der Reaktion des Säureamids **5** mit Dimethylformamiddimethylacetal in Methanol wird einerseits die Aminogruppe substituiert, andererseits aber auch die Amidfunktion in die Esterfunktion unter Bildung von **11** umgewandelt. Eine derartige Umwandlung einer Amidfunktion in die Ester-Gruppierung weist eine gewisse Analogie zur Veresterung von Carbonsäuren mit Dimethylformamid-acetalen auf, wie sie von Brechbühler, Büchi, Schreiber und Eschenmoser²⁰ beschrieben wurde. Unter sauren Bedingungen wird der Dimethylaminomethylen-Rest abgespalten und der Nikotinsäuremethylester **12** gewonnen, der alkalisch unter gleichzeitiger Etherspaltung zur Oxopyridincarbonsäure **13** verseift werden kann. Unter denselben Reaktionsbedingungen wird **13** auch aus **4a** erhalten.

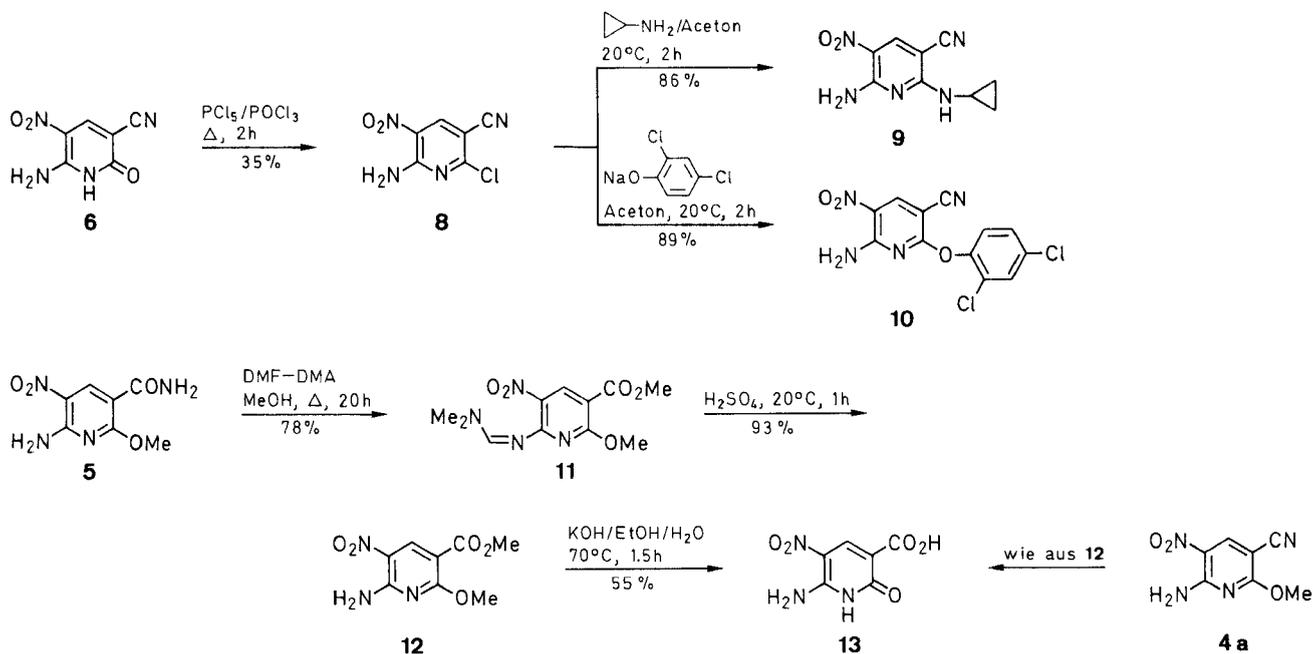
Wie oben bereits ausgeführt, kann mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie eine Entscheidung darüber getroffen werden, daß bei der Cyclisierung von **3a** nicht **A** sondern **4a** gebildet wird, wobei zu Vergleichszwecken die Derivate **5** und **11** herangezogen wurden (Tabelle).

Tabelle. ^{13}C -NMR-Daten von **4a**, **5** und **11** in $\text{DMSO}-d_6$ bzw. $\text{DMSO}-d_6/\text{D}_2\text{O}$



C-2	165.8	162.4	161.3
C-3	84.6	106.3	104.0
C-4	143.9	139.8	138.9
C-5	122.1	121.3	131.3
C-6	155.5	162.6	162.6
2-OCH ₃	55.6	53.3	53.3
3-CN	115.3	–	–
3-CONH ₂	–	153.7	–
3-CO ₂ CH ₃	–	–	155.9
3-CO ₂ CH ₃	–	–	51.3
6-N=CH-N(CH ₃) ₂	–	–	147.9
6-N=CH-N(CH ₃) ₂	–	–	38.6

Auffallend ist, daß in **4a** das Signal bei $\delta = 122.1$, welches als Multiplett erscheint, durch D_2O in ein Dublett ($^2J_{\text{CH}} = 3.0$ Hz) übergeht. Diese Dublett-Kopplung resultiert vom Proton in Position 4, die Multiplett-Kopplung von den Protonen der Aminogruppe in **6**. Bei **5** tritt in analoger Weise das Signal von C-5 als Dublett, bzw. Multiplett bei $\delta = 121.3$ in Erscheinung. In **11** kann die Zuordnung über die Kopplung, die vom Proton am C-Atom bei $\delta = 147.9$ ($6\text{-N}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ausgeht und die zu einer Dublettierung am C-5 führt, erfolgen. Diese zusätzliche Kopplung ist an der signifikanten Verbreiterung der Signale von C-5 beobachtbar. Die $^2J_{\text{CH}}$ -Kopplung 4-H/C-3 beträgt 1.0 Hz, diejenige von 4-H/C-5 dagegen 3.5 Hz.



Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt und sind nicht korrigiert. – IR Spektren wurden auf einem Perkin Elmer 421 Spectrophotometer und $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren auf einem Varian XL 200 Spektrometer ermittelt (TMS als innerer Standard).

Modifizierte Darstellung von Nitroacetonitril (1):

In eine Lösung von NaOH (120.0 g, 3 mol) in H_2O (250 mL) wird MeNO_2 (122.0 g, 2 mol) so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 50°C steigt. Nach beendeter Zugabe wird weitergerührt, bis der Ansatz 15°C erreicht, danach auf -5°C abgekühlt und mit konz. HCl langsam neutralisiert. Die ausgefallene Methazonsäure (Nitroacetaldoxim) wird abgesaugt und in Et_2O (600 mL) gelöst. Nach dem Trocknen (Na_2SO_4) wird der Et_2O im Vakuum entfernt; Ausbeute: 85.0 g (81 %).

Die Methazonsäure (85.0 g, 8.17 mol) wird erneut in Et_2O (400 mL) aufgenommen und zum Sieden erhitzt. Nun wird SOCl_2 (97.0 g, 8.17 mol) so zugetropft, daß konstantes Sieden erreicht wird und danach noch 1 h weiter erhitzt. Nach Filtration wird im Vakuum eingengt, erneut mit Et_2O (300 mL) versetzt und dreimal mit H_2O (je 80 mL) ausgeschüttelt. Die Ether-Schicht wird getrocknet, mit Aktivkohle filtriert und im Vakuum eingengt; Ausbeute: 24.0 g (34 %), gelbes Öl.

Pyridinium-1,3-dicyan-1,3-dinitro-2-propen-1-id (2a):

Zu einer Lösung von Nitroacetonitril (1; 3.4 g, 40 mmol) in Triethylorthoformiat (1.6 g, 20 mmol) wird Pyridin (1.6 g, 20 mmol) langsam zugetropft und danach noch 20 min bei 20°C gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus EtOH umkristallisiert; Ausbeute: 3.9 g (75 %), bräunliche Nadeln, mp 140°C .

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_4$ ber. C 45.98 H 2.70 N 26.81
(261.2) gef. 46.01 2.74 26.94

IR (KBr): $\nu = 2230, 2210$ (CN), 1610 (C=C), 1550 cm^{-1} (NO_2).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 7.90\text{--}9.00$ (m, H_{arom}), 8.95 (s, CH), 12.35 (s, NH).

Pyridinium-1,3-dicyan-2-methyl-1,3-dinitro-2-propen-1-id (2b):

Analog zu 2a werden 1 (3.4 g, 40 mmol), Triethylorthoacetat (3.2 g, 20 mmol) und Pyridin (1.6 g, 20 mmol) zur Reaktion gebracht. Aus EtOH bräunliche Kristalle; Ausbeute: 2.6 g (48 %); mp 90°C (dec).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_4$ ber. C 48.01 H 3.30 N 25.45
(275.2) gef. 48.06 3.29 25.24

IR (KBr): $\nu = 2210$ (CN), 1614 (C=C), 1550 cm^{-1} (NO_2).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 2.40$ (s, CH_3), 7.95–9.10 (m, H_{arom}), 12.50 (s, NH).

Pyridinium-1,3-dicyan-2-ethyl-1,3-dinitro-2-propen-1-id (2c):

Analog zu 2a aus 1 (3.5 g, 20 mmol), Triethylorthopropionat (3.5 g, 20 mmol) und Pyridin (1.6 g, 20 mmol). Aus H_2O bräunliche Kristalle; Ausbeute: 2.0 g (34 %); mp ab 100°C (dec).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_4$ ber. C 49.83 H 3.83 N 24.21
(289.2) gef. 49.65 3.80 24.10

IR (KBr): $\nu = 2210$ (CN), 1630 (C=C), 1550 cm^{-1} (NO_2).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 1.15$ (t, CH_3), 2.55 (q, CH_2), 7.90–9.10 (m, H_{arom}), 10.30 (s, NH).

Pyridinium-1,1,3-tricyan-3-nitro-2-propen-1-id (3a):

Zu Ethoxymethylen-malononitril⁸ (6.1 g, 50 mmol) und 1 (4.3 g, 50 mmol) in EtOH (10 mL) wird Pyridin (3.9 g, 50 mmol) so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 40°C steigt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und aus EtOH umkristallisiert, gelbe Kristalle; Ausbeute: 9.8 g (81 %), mp 161°C .

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2$ ber. C 54.78 H 2.92 N 29.03
(241.2) gef. 54.74 2.92 29.15

IR (KBr): $\nu = 2215$ (CN), 1610 (C=C), 1565 cm^{-1} (NO_2).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 7.85\text{--}9.00$ (m, H_{arom}), 8.05 (s, CH), 11.55 (s, NH).

Natrium-1,1,3-tricyan-3-nitro-2-propen-1-id (3b):

In eine Lösung von Na (1.2 g, 55 mmol) in EtOH (100 mL) wird unter Rühren 1 (4.3 g, 50 mmol) langsam eingebracht, danach

Ethoxymethylen-malononitril⁸ (6.1 g, 50 mmol) zugegeben und 5 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum wird der Rückstand in Et_2O (100 mL) aufgenommen und abgesaugt; gelbe Kristalle, Ausbeute: 7.9 g (86 %); mp ab 150°C (dec).

$\text{C}_6\text{HN}_4\text{NaO}_2$ ber. C 39.15 H 0.55 N 30.43
(184.1) gef. 38.89 0.66 30.09

IR (KBr): $\nu = 2250, 2225$ (CN), 1580 cm^{-1} (NO_2).

6-Amino-3-cyan-2-methoxy-5-nitropyridin (4a):

In einer NaOMe Lösung (Na, 0.7 g, 30 mmol; MeOH, 50 mL) wird 3a (4.8 g, 20 mmol) 30 min zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten auf Eis gegossen und abgesaugt. Aus DMF/ H_2O gelbe Kristalle; Ausbeute: 2.9 g (75 %), mp 209°C .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$ ber. C 43.31 H 3.11 N 28.86
(194.1) gef. 43.52 3.16 28.96

IR (KBr): $\nu = 3480\text{--}3200$ (NH_2), 2245 (CN), 1630 (C=C), 1560 cm^{-1} (NO_2).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 4.10$ (s, OCH_3), 8.60 (s, NH_2), 8.85 (s, CH).

6-Amino-3-cyan-2-ethoxy-5-nitropyridin (4b):

Analog zu 4a mit NaOEt; Ausbeute: 1.6 g (39 %), gelbe Kristalle, mp 146°C .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$ ber. C 46.16 H 3.87 N 26.91
(208.2) gef. 46.50 3.96 27.05

IR (KBr): $\nu = 3500\text{--}3200$ (NH_2), 2245 (CN), 1645 (C=C), 1565 cm^{-1} (NO_2).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 1.35$ (t, CH_3), 4.45 (q, OCH_2), 8.50 (s, NH_2), 8.75 (s, CH).

6-Amino-2-methoxy-5-nitropyridin-3-carbonsäureamid (5):

In konz. H_2SO_4 (25 mL) wird 4a (1.9 g, 10 mmol) 18 h bei 20°C gerührt und anschließend auf Eis gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Aceton angerieben, gelbliche Kristalle; Ausbeute: 1.8 g (85 %), mp 260°C (dec).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$ ber. C 39.63 H 3.80 N 26.41
(212.2) gef. 39.45 3.84 26.30

IR (KBr): $\nu = 3540\text{--}3000$ (NH_2), 1700 (CO), 1560 cm^{-1} (NO_2).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 4.10$ (s, OCH_3), 7.60 (s, NH_2), 8.45 (s, NH_2), 8.90 (s, CH).

6-Amin-3-cyan-5-nitro-2(1H)-pyridon (6):

Eine Lösung von 4a (5.8 g, 30 mmol) in HBr/AcOH (50 mL, 30 % HBr gasförmig) wird 1 h zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird aus DMF/ H_2O umkristallisiert; Ausbeute: 5.2 g (96 %), gelbe Kristalle, mp $> 300^\circ\text{C}$.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ ber. C 40.01 H 2.24 N 31.10
(180.1) gef. 39.62 2.35 30.95

IR (KBr): $\nu = 3600\text{--}2400$ (NH_2 , NH), 2230 (CN), 1680 (CO), 1580 cm^{-1} (NO_2).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 8.00$ (s, NH_2), 8.65 (s, CH), 8.80 (s, NH).

N^2 -(5-Cyan-6-methoxy-3-nitro-2-pyridyl)- N^1, N^1 -dimethylformamidin (7):

DMF-DMA (Fluka, 4 mL) und MeOH (8 mL) werden mit 4a (1.9 g, 10 mmol) 16 h zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird abgesaugt; Ausbeute: 2.1 g (84 %), mp 165°C .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_3$ ber. C 48.19 H 4.45 N 28.10
(241.2) gef. 48.10 4.46 28.12

IR (KBr): $\nu = 2220$ (CN), 1545 cm^{-1} (NO_2).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 3.05$ (s, CH_3), 3.25 (s, CH_3), 4.00 (s, OCH_3), 8.60 (s, CH), 8.80 (s, CH).

6-Amino-2-chlor-3-cyan-5-nitropyridin (8):

Das Pyridon 6 (5.4 g, 30 mmol) wird mit PCl_5 (10.4 g, 50 mmol) und POCl_3 (10.7 g, 70 mmol) 2 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird auf Eis gegossen und nach 10 h abgesaugt. Aus DMF/ H_2O bräunliche Kristalle; Ausbeute: 2.1 g (35 %), mp ab 190°C (dec).

$C_6H_3ClN_4O_2$ ber. C 36.29 H 1.52 N 28.22
gef. 36.19 1.45 27.98

IR (KBr): $\nu = 3480\text{--}3140$ (NH_2), 2230 (CN), 1550 cm^{-1} (NO_2).

1H -NMR (DMSO- d_6): $\delta = 8.10$ (s, NH_2), 8.90 (s, CH).

6-Amino-3-cyan-2-cyclopropylamino-5-nitropyridin (9):

Cyclopropylamin (Fluka, 20 mL) und das Chlorpyridin **8** (2.0 g, 10 mmol) werden in Aceton (40 mL) 2 h bei 20°C gerührt und anschließend mit Eiswasser versetzt. Der Niederschlag wird aus DMF/ H_2O umkristallisiert; Ausbeute: 1.9 g (86%), mp 180°C.

$C_9H_9N_5O_2$ ber. C 49.31 H 4.14 N 31.95
(219.2) gef. 49.21 4.24 31.91

IR (KBr): $\nu = 3480\text{--}3150$ (NH_2), 2220 (CN), 1550 cm^{-1} (NO_2).

1H -NMR (DMSO- d_6): $\delta = 0.70$ (m, 2 CH_2), 2.95 (m, CH), 7.90 (d, NH), 8.25 (s, NH_2), 8.50 (s, CH).

6-Amino-3-cyan-2-(2,4-dichlorphenoxy)-5-nitropyridin (10):

Natrium-2,4-dichlorphenolat (2.2 g, 12 mmol) und das Chlorpyridin **8** (2.0 g, 10 mmol) werden in Aceton (40 mL) 2 h bei 20°C gerührt, auf Eis gegossen und der Niederschlag aus DMF/ H_2O umkristallisiert; Ausbeute: 2.9 g (89%), mp 230°C.

$C_{12}H_6Cl_2N_4O_3$ ber. C 44.33 H 1.86 N 17.23
(325.1) gef. 44.25 1.87 17.16

IR (KBr): $\nu = 3480\text{--}3240$ (NH_2), 2230 (CN), 1560 cm^{-1} (NO_2).

1H -NMR (DMSO- d_6): $\delta = 7.60$ (m, 2H), 7.85 (s, 1H), 8.60 (s, NH_2), 9.05 (s, CH).

6-(Dimethylaminomethylenamino)-2-methoxy-5-nitropyridin-3-carbonsäuremethylester (11):

DMF-DMA (Fluka, 6 mL) und MeOH (4 mL) werden mit **5** (2.1 g, 10 mmol) 20 h zum Sieden erhitzt und der Niederschlag nach dem Erkalten abgesaugt; Ausbeute: 2.2 g (78%); mp 177°C.

$C_{11}H_{14}N_4O_5$ ber. C 46.81 H 5.00 N 19.85
(282.2) gef. 46.78 4.96 19.79

IR (KBr): $\nu = 1680$ (CO), 1550 (NO_2) cm^{-1} .

1H -NMR (DMSO- d_6): $\delta = 3.05$ (s, CH_3), 3.20 (s, CH_3), 3.70 (s, OCH_3), 3.90 (s, OCH_3), 8.50 (s, CH), 8.70 (s, CH).

6-Amino-2-methoxy-5-nitropyridin-3-carbonsäuremethylester (12):

Das Formamidin **11** (2.8 g, 10 mmol) wird in konz. H_2SO_4 (30 mL) 1 h bei 20°C gerührt und dann auf Eis gegossen, farblose Nadeln; Ausbeute: 2.1 g (93%); mp 156°C.

$C_8H_9N_3O_5$ ber. C 42.30 H 3.99 N 18.50
(227.2) gef. 42.25 4.00 18.44

IR (KBr): $\nu = 3480\text{--}3150$ (NH_2), 1690 (CO), 1560 cm^{-1} (NO_2).

1H -NMR (DMSO- d_6): $\delta = 3.80$ (s, OCH_3), 4.00 (s, OCH_3), 8.55 (s, NH_2), 8.85 (s, CH).

6-Amino-5-nitro-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carbonsäure (13):

In einer Lösung von KOH (5.0 g) in H_2O (60 mL) und EtOH (50 mL) wird **12**, bzw. **4a** 1.5 h auf 70°C erhitzt. Nach dem

Abkühlen wird mit 10%iger HCl auf pH 2 gebracht und der Niederschlag abgesaugt: Gelbe Nadeln aus Dioxan/ H_2O ; Ausbeute: 1.1 g (55%), mp > 250° (Zers.).

$C_6H_5N_3O_5$ ber. C 36.19 H 2.53 N 21.10
(199.1) gef. 35.98 2.66 20.95

IR (KBr): $\nu = 3460\text{--}2100$ (NH_2 , NH, OH), 1730 (CO), 1580 cm^{-1} (NO_2).

1H -NMR (DMSO- d_6): $\delta = 7.00$ (s, NH_2), 8.10 (s, NH), 8.65 (s, CH).

Received: 9 January 1991; revised 22 April 1991

- (1) 87. Mitteilung; Junek, H.; Klade, M.; Biza, P.; Geringer, M.; Sterk, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 741.
- (2) Ried, W.; Köhler, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1956**, 145, 598.
- (3) Wolfbeis, O. S. *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2480.
- (4) Chupakhin, O. N.; Rusinov, V. L.; Petrov, A. Yu.; Esipov, S. E.; Aleksandrov, G. G.; Klyuev, N. A. *SU Patent* 1175936 (1985); Ural Polytechnical Institute; *C. A.* **1986**, 105, 226660.
- (5) Dal Piaz, V.; Pinzauti, S.; Lacrimini, P. *Synthesis* **1975**, 664.
- (6) Nippon Kayaku Co. *Jpn. Patent* 81100780 (1981); *C. A.* **1982**, 96, 19954.
- (7) Steinkopf, W.; Bohrmann, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1908**, 41, 1044.
- (8) Freeman, F. *Synthesis* **1981**, 925.
- (9) Little, E. L.; Middleton, W. J.; Coffmann, D. D.; Engelhardt, V. A.; Sausen, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2832.
- (10) Perchais, J.; Fleury, J. P. *Tetrahedron* **1974**, 30, 999.
- (11) Schmidt, H. W.; Junek, H. *Monatsh. Chem.* **1977**, 108, 895.
- (12) Carboni, R. A.; Coffmann, D. D.; Howard, E. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 80, 2838.
- (13) Metzger, R.; Oberdörfer, J.; Schwager, C.; Thielecke, W.; Boldt, P. *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 946.
- (14) Victory, P.; Garriga, M. *Heterocycles* **1986**, 24, 3053.
- (15) Junek, H.; Uray, G.; Kotzent, A. *Monatsh. Chem.* **1983**, 114, 973.
- (16) Lettau, H. *Chemie der Heterocyclen*, Dtsch. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1980, S. 163.
- (17) Büchel, H. *Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung*, Georg Thieme Verlag, 1977, S. 181.
- (18) Simonovitch, Ch. *Israel. Patent* 56946 (1982); *C. A.* **1984**, 100, 156500.
- (19) Morisawa, Y.; Kataoka, M.; Kitano, N.; Matsuzawa, T. *Jpn. Patent* 7799231 (1977), Sankyo Co.; *C. A.* **1978**, 88, 41673.
- (20) Brechbühler, H.; Büchi, H.; Schreiber, J.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* **1965**, 48, 1746.