

Arch. Pharm. (Weinheim) 311, 433–440 (1978)

Jörg Schnakenburger^{*}, Dieter Heber und Eva Heber-Brunschweiler**Reaktionen von N-Alkoxycycliminiumsalzen, 8. Mitt.¹⁾****Reaktionen von N-Methoxypyridiniumsalzen mit aromatischen Aminen und Sulfonamiden**

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Kiel
(Eingegangen am 8. Juni 1977)

Die 1-Methoxyiminopentadiene **2-12** sind durch Umsetzung der N-Methoxypyridiniumsalze **1** mit aromatischen Aminen sowie Sulfonamiden in dipolar aprotischen Lösungsmitteln, teilweise unter Verwendung einer Hilfsbase, darstellbar. Ihre UV-, IR- und ¹H-NMR-Spektren werden diskutiert.

Reactions of N-Alkoxycycliminium Salts, VIII: Reactions of N-Methoxypyridinium Salts with Aromatic Amines and Sulfonamides.

The 1-(methoxyimino)pentadienes **2-12** are prepared by reaction of N-methoxypyridinium salts **1** with aromatic amines and sulfonamides in dipolar aprotic solvents. Some reactions require the presence of a base. The u.v., i.r. and n.m.r. spectra of the products are discussed.

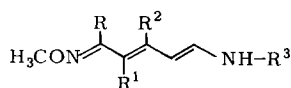
Die Reaktivität elektronegativ substituierter N-Methoxypyridiniumsalze gegenüber nucleophilen Verbindungen ist von uns eingehend untersucht worden²⁻⁴⁾. Besonders geeignet hinsichtlich ihrer elektrophilen Eigenschaften sind die Carbonitrile **1**, die sich z. B. mit Hydroxid-Ionen über nicht isolierbare Pseudobasen unter Ringspaltung zur Enolform eines Polyenaldehyds umsetzen. Sie zeigen damit ein analoges Verhalten wie jene von Zincke^{5,6)}, König⁷⁾ und Baumgarten^{8,9)} untersuchten Pyridiniumsalze, die nach Ansäuern ihrer natronalkalischen Lösung intensiv gefärbte Kondensations-

* Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Horst Böhme zum 70. Geburtstag gewidmet.

- 1 7. Mitt.: J. Schnakenburger, D. Heber und E. Heber-Brunschweiler, Arch. Pharm. (Weinheim), 309, 925 (1976).
- 2 J. Schnakenburger und D. Heber, Chem. Ber. 107, 3408 (1974).
- 3 J. Schnakenburger und D. Heber, Arch. Pharm. (Weinheim) 308, 594 (1975).
- 4 J. Schnakenburger, D. Heber und E. Heber-Brunschweiler, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 1799.
- 5 Th. Zincke, G. Heuser und W. Moller, Justus Liebigs Ann. Chem. 333, 296 (1904).
- 6 Th. Zincke, Justus Liebigs Ann. Chem. 341, 365 (1905).
- 7 W. König, J. Prakt. Chem. 69, 105 (1904).
- 8 P. Baumgarten, Chem. Ber. 57, 1622 (1924).
- 9 P. Baumgarten, Chem. Ber. 59, 1166 (1926).

produkte mit primären und sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen bilden. Dieses Reaktionsverhalten diente u.a. *Asmus*^{10,11)}, *Milton*¹²⁾ und *Teodorescu*^{13,14)} als Grundlage für quantitative sowie *Anger* und *Ofri*¹⁵⁾ für qualitative Arzneistoffbestimmungen. In der vorliegenden Arbeit sollen daher auch entsprechende Umsetzungen der Nitrile **1** mit Arzneistoffen, die eine Anilinteilstruktur (z.B. Sulfonamide, Lokalanaesthetika) besitzen, untersucht werden. Über die Vor- und Nachteile einer photometrischen Methode zu deren quantitativer Bestimmung im Vergleich zu bekannten Verfahren sowie über die Anwendung auf Arzneizubereitungen (Tabletten, Tropfen u.a.) wird in einer späteren Publikation berichtet werden.

Tabelle 1: Enamine **2–12** aus *N*-Methoxypyridiniumsalzen **1** und aromatischen Aminen bzw. Sulfonamiden



	R	R ¹	R ²	R ³	Ausb. (%)	Schmp. °
2b	H	CN	H	C ₆ H ₅	67	133
2c	H	H	CN	C ₆ H ₅	71	90
3a	CN	H	H	C ₆ H ₄ -CH ₃ (p)	81	109
3b	H	CN	H	C ₆ H ₄ -CH ₃ (p)	74	151
3c	H	H	CN	C ₆ H ₄ -CH ₃ (p)	43	98
4c	H	H	CN	C ₆ H ₄ -COCH ₃ (p)	52	119
5a	CN	H	H	C ₆ H ₄ -COOH (p)	49	144
5b	H	CN	H	C ₆ H ₄ -COOH (p)	46	139
5c	H	H	CN	C ₆ H ₄ -COOH (p)	64	101
6a	CN	H	H	C ₆ H ₄ -COOH (m)	41	115
6b	H	CN	H	C ₆ H ₄ -COOH (m)	51	149
7b	H	CN	H	C ₆ H ₄ -SO ₂ NH- 	52	147
8b	H	CN	H	C ₆ H ₄ -SO ₂ NH-C(=NH)NH ₂ (p)	65	190
9b	H	CN	H	SO ₂ -C ₆ H ₄ -NO ₂ (m)	40	115
10b	H	CN	H	SO ₂ -C ₆ H ₄ -NO ₂ (p)	31	101
11b	H	CN	H	SO ₂ -C ₆ H ₄ -NHCOCH ₃ (p)	11	101
12b	H	CN	H	C ₆ H ₄ COOC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂ (p)	39	132

10 E. Asmus und J. Ganzke, Z. Anal. Chem. 265, 321, 325 (1973).

11 E. Asmus und H. Garschlagen, Z. Anal. Chem. 136, 269 (1952).

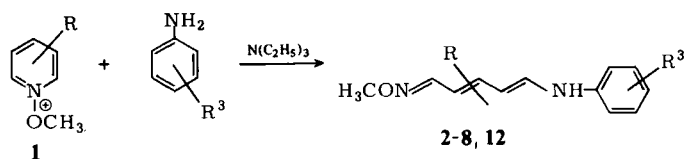
12 R.F. Milton, Nature (London) 164, 448 (1949).

13 N. Teodorescu und E. Tudor, Rev. Roum. Chim. 21, 645 (1970).

14 N. Teodorescu und E. Tudor, Z. Anal. Chem. 257, 82 (1971).

15 V. Anger und S. Ofri, Mikrochim. Acta 1964, 626.

Im Gegensatz zur Reaktion der Nitrile **1** in wäßriger Lösung mit sekundären aliphatischen Aminen²⁾ zu ringoffenen Produkten scheitert die Darstellung der Pentadiene **2-12** (Tab. 1) erwartungsgemäß an der zu geringen Basizität und schlechten Wasserlöslichkeit der aromatischen Amine. Arbeitet man hingegen in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natronlauge als Hilfsbase und neutralisiert anschließend, so überwiegen polymere Produkte besonders im Falle der reaktionsfähigeren Nitrile **1a** und **1b**. Die in Analogie zu den o.a. quantitativen Arzneistoffbestimmungen durchgeführte Kondensation der Pentadiene, dargestellt aus **1** und Natronlauge, in saurer Lösung verläuft ebenfalls ohne Erfolg; es tritt nämlich rasch Hydrolyse und Recyclisierung zu Pyridiniumsalz und Amin ein, worauf sowohl die zeitliche Änderung der UV-Spektren als auch die dc Befunde hinweisen. Diese Rückbildung des Pyridinringes ist von verschiedenen Autoren^{5,16,18)} beobachtet worden. Wir fanden nun, daß auch hier, wie früher schon beschrieben¹⁹⁾, die Verwendung dipolar aprotischer Solventien gegenüber Wasser neben ihrem ausgezeichneten Lösungsvermögen insofern Vorteile bietet, als infolge der geringen Solvation die Ten-



1	a	b	c
R	2-CN	3-CN	4-CN

denz des Anilinstickstoffs zur nucleophilen Addition erheblich erhöht wird. Teilweise kann sogar ohne Hilfsbase gearbeitet werden; ferner wird die in wäßrig-alkoholischer Lösung vorwiegend auftretende Polymerisation zurückgedrängt. Löst man die Reaktanden in DMF oder HMPT, so lassen sich **2-4** aus dem spontan gelb gefärbten Reaktionsansatz aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser in guten Ausbeuten (50–80 %) isolieren. Zur Darstellung von **5-12** ist allerdings der Zusatz von Triäthylamin notwendig. Die Umsetzung von Anthranilsäure mit **1** führt trotz Variation der Versuchsbedingungen nur zu sehr niedrigen Ausbeuten an ringoffenem Produkt, auf dessen Abtrennung von den Ausgangsverbindungen verzichtet wurde.

Da es nahe lag, diese farbigen Substanzen, wie eingangs schon erwähnt, zur Ausarbeitung analytischer Verfahren heranzuziehen, wählten wir für die Umsetzung mit

16 Th. Zincke, Justus Liebigs Ann. Chem. 233, 340 (1904).

17 P. Baumgarten, R. Meerländer und J. Olshausen, Chem. Ber. 66, 1802 (1933).

18 A.R. Katritzky und E. Lunt, Tetrahedron 25, 5291 (1969).

19 J. Schnekenburger und D. Heber, Arch. Pharm. (Weinheim) 309, 592 (1976).

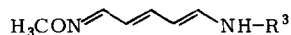
dem besonders reaktionsfähigen **1b** zunächst folgende Arzneistoffe aus: Procain, Procainamid sowie Sulfoxazol und Sulfaguanidin. Die Reaktion mit Procain-HCl verläuft trotz der basischen Estergruppierung im Sinne des oben beschriebenen Mechanismus erfolgreich, dagegen entsteht mit Procainamid-HCl nur wenig polymeres Material. Während Umsetzungen der **1** mit sekundären aliphatischen und den bisher untersuchten primären aromatischen Aminen stets einheitliche ringoffene Derivate liefern, findet bei Verwendung von Sulfonamiden zwar hauptsächlich der nucleophile Angriff durch die 4-Aminogruppe statt, die die höchste Elektronendichte aufweist, in geringem Maße aber auch durch die SO_2NH -Gruppe. Im Dünnschichtchromatogramm lassen sich neben den Hauptprodukten **7b** und **8b** jeweils noch zwei weitere farbige Verbindungen nachweisen, deren mengenmäßiger Anteil allerdings sehr niedrig ist. Im Gegensatz zur Darstellung der Pentadiene 2–6 und 9–12, die stets in einem dipolar aprotischen Solvens durchgeführt werden muß, reagieren die Nitrile **1** mit p-Aminobenzolsulfonamiden bereits in wäßrig-natronalkalischem Milieu, doch erhält man bei Verwendung von Hexamethylphosphorsäuretriamid oder Dimethylformamid und Triäthylamin als Hilfsbase höhere Ausbeuten. Das nach Aufarbeitung anfallende farbige Rohprodukt löst man zur Reinigung von **7b** und **8b** in Natronlauge und fällt durch vorsichtige Neutralisation mit Salzsäure unter Eiskühlung erneut aus. Die Bildung von wasserlöslichen Alkalisalzen dient neben den Spektren als Beweis für den Angriff der aromatisch gebundenen Aminogruppe an **1**.

Um die Reaktivität der SO_2NH -Gruppierung gegenüber **1** zu untersuchen, wurden außer 4-Acetamidobenzolsulfonamid auch solche Verbindungen eingesetzt, die keine aromatische Aminogruppe besitzen: 3-Nitro-, 4-Nitro-, 4-Chlor- sowie 4-Methylbenzolsulfonamid. Zwar konnten wir in allen Fällen Ringöffnungsreaktionen beobachten, doch verlaufen diese nicht so glatt wie bei den aromatischen Aminen, auch machte die Isolierung und Reinigung dieser substituierten Sulfonamide wegen ihrer Instabilität erhebliche Schwierigkeiten. Die gelben kristallinen Produkte **9b**–**11b** erhielten wir durch Umsetzung von **1** im Molverhältnis 2:1 mit 3-Nitro-, 4-Nitro- bzw. 4-Acetamidobenzolsulfonamid.

Da im DC von nicht gereinigtem **11b** ein zusätzliches farbiges Produkt in geringer Menge auftrat, war eine Substitution an der acetylierten Aminogruppe nicht auszuschließen. Diese Annahme konnte tatsächlich durch entsprechende Reaktionen mit Acetanilid, p-Äthoxyacetanilid und Phthalimid bestätigt werden, doch mißlang die Isolierung der Farbstoffe in reiner Form bisher wegen ihrer Instabilität.

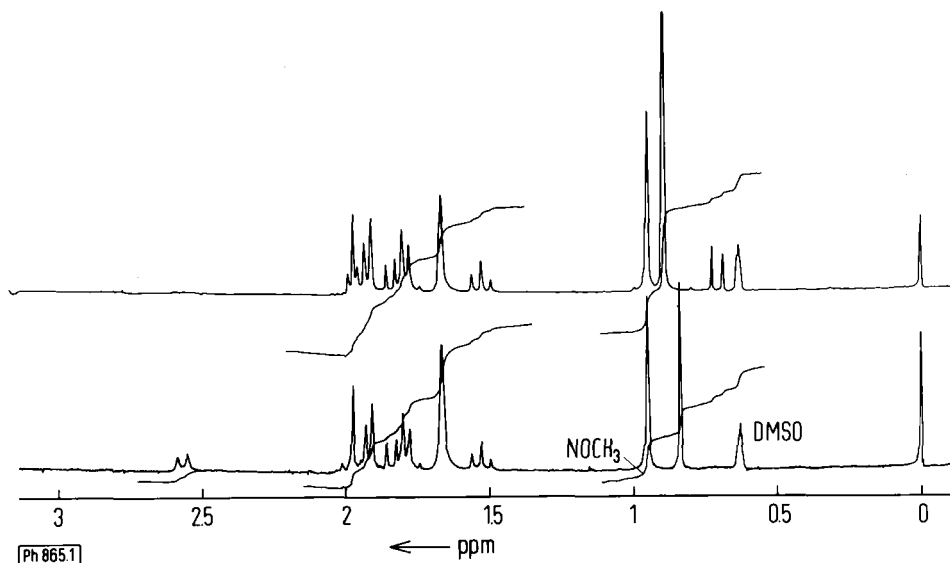
Spektroskopische Analyse von 2–12

Wie den ^1H -NMR-Spektren zu entnehmen ist (Tab. 2), erfolgt der nucleophile Angriff stets an der sterisch am wenigsten behinderten C-N^+ -Bindung und führt über ein (nicht isolierbares) Dihydropyridin zu substituierten Phenylamino- bzw. Benzolsulfonamidopentadienen. Die Werte der vicinalen Kopplungskonstanten beweisen die all-trans-

Tabelle 2: ^1H -NMR-Signale (60 bzw. 90 MHz; TMS intern) von 2–12

Solvens	Chemische Verschiebung (δ [ppm])					Kopplungskonstanten [Hz]						
	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	NH	$J_{5,\text{NH}}$	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	
2b DMSO	7,90	—	6,83– 7,47(m) ¹⁾	6,10	7,51	10,12	13,0	—	—	12,0	12,0	
2c DMSO	8,53	6,50	—	6,43	7,70– 7,90(m) ¹⁾	9,85	12,5	11,0	—	—	14,0	
3a C ₂ D ₆ CO	—	6,55	7,43	6,07	7,96	9,65	13,0	—	16,0	12,5	12,5	
3b DMSO	8,32	—	7,77	6,37	7,68	10,50	11,0	—	—	13,0	13,0	
3c DMSO	8,12	6,15	—	6,07	7,28	9,38	11,5	10,5	—	—	14,0	
4c DMSO	8,04	6,84	—	6,02	7,22	9,75	10,0	10,5	—	—	14,0	
5a DMSO	—	6,39	6,90– 7,30(m) ¹⁾	5,90	8,07	9,57	12,0	—	15,0	12,0	12,0	
5b DMSO	7,92	—	7,39	6,15	7,95	10,34	12,5	—	—	11,5	13,5	
5c DMSO	8,23	6,33	—	6,25	7,60	9,80	12,0	10,5	—	—	13,5	
6a DMSO	—	6,34	7,30	5,92	7,98	9,87	12,0	—	15,0	12,0	12,0	
6b DMSO	7,97	—	7,52	6,15	8,07	10,30	12,5	—	—	12,0	12,5	
7b DMSO	7,91	—	7,35	6,13	7,93	10,37	12,0	—	—	12,0	12,0	
8b DMSO	7,91	—	7,33	6,11	7,93	10,29	12,5	—	—	12,0	12,0	
9b DMSO	7,87	—	7,37	6,08	7,90	—	—	—	—	12,0	12,0	
10b DMSO	7,85	—	7,37	6,07	7,89	—	—	—	—	12,0	12,0	
11b DMSO	7,80	—	7,38	6,02	7,82	—	—	—	—	12,0	12,0	
12b DMSO	7,92	—	7,38	6,16	7,96	10,37	12,0	—	—	12,0	12,0	

1) Von Aromatenprotonen überdeckt.

**Abb. 1:** Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 8b in DMSO.

Konfiguration für das konjugierte Doppelbindungssystem. Damit liegt also auch hier der gleiche Reaktionsverlauf vor, den wir früher schon bei der Darstellung von Enaminen, Enolestern und Polyenen aus N-Methoxypyridiniumsalzen beschrieben haben^{3,4)}. Abb. 1 zeigt einen Teil des ¹H-NMR-Spektrums von 8b.

Die IR-Spektren (Tab. 3) weisen eine typische Absorption für die —C=C-Doppelbindung im Bereich von 1640–1660 cm⁻¹ und eine weitere für —CH=CH-trans zwischen 930 und 995 cm⁻¹ auf. Die NH-Banden befinden sich zwischen 3285 und 3400 cm⁻¹. Die Elektronenspektren (Tab. 3) von 2–12 besitzen Absorptionsmaxima im Bereich von 390 bis 416 nm.

Tabelle 3: IR-Banden (KBr) und UV-Maxima (CH₃OH) der Pentadiene 2–12

	IR-Daten ^{a)}			UV-Daten	
	CH(trans)	C=C	NH	SO ₂ NH	$\lambda_{\max}$ [nm] (log ε)
2b	970s	1650s	3380w	—	391,5 (4,58)
2c	930s	1655s	3315s	—	391,9 (4,42)
3a	995s	1650s	3375m	—	410 (4,56)
3b	975s	1640s	3295m	—	397,5 (4,31)
3c	935s	1660s	3318s	—	396,9 (4,39)
4c	960s	1650s	3305s	—	416 (4,27)
5a	980s	1640s	3300m	—	404 (4,43)
5b	950s	1660s	3400s	—	402 (4,46)
5c	930s	1650s	3300s	—	393 (4,65)
6a	970s	1650s	3325m	—	401,5 (4,62)
6b	965s	1640s	3285s	—	396 (4,40)
7b	962s	1640s	—	3280w	401 (4,72)
8b	965s	1630s	3425s	3310s	396,5 (4,73)
9b	963s	1630s	—	3140m	379 (4,58)
10b	960s	1634s	—	3170m	376 (4,54)
11b	965s	1628s	—	3300m	363 (4,43)
12b	963m	1640s	3290w	—	402 (4,57)

a) s = stark, m = mittel, w = wenig intensiv.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Varian-A 60-A und Bruker WH-90 (TMS als inn. Stand.), δ (ppm). *IR-Spektren:* Perkin-Elmer Infracord 237. *Schmp.:* Mettler-Gerät FP 1. *UV-Spektren:* Zeiss-Spektralphotometer RPQ 20 A. *Elementaranalysen:* Fa. Ilse Beetz, 864 Kronach.

N-Methoxypyridiniumperchlorate 1

Die Verbindungen 1 wurden nach Lit.²⁾ und der dort angegebenen Lit. dargestellt.

1-Methoxyimino-pentadiene 2–8 aus 1 und aromatischen Aminen

Allgemeine Vorschrift: Die Lösung von 1 mmol **1** in 2 ml DMF wird unter Eiskühlung mit 1 mmol Anilinderivat versetzt. Zur Darstellung der **4c** und **6–8** wird mit 5 Tropfen Triäthylamin versetzt und anschließend mit 3N HCl neutralisiert. Im Falle der **5** wird die saure Lösung mit Triäthylamin tropfenweise neutralisiert. Aus dem gelben Reaktionsansatz werden sofort mit etwa 6 ml Eiswasser gelbe Kristalle ausgefällt, die mit Wasser gewaschen werden. Zur Reinigung löst man sie in einer Mischung gleicher Vol.-teile DMF und Aceton, schüttelt mit Aktivkohle durch und fällt nach dem Filtrieren erneut mit Eiswasser aus.

1-Methoxyimino-5-phenylamino-2,4-pentadien-2-carbonitril (2b)

C₁₃H₁₃N₃O (227,27) Ber. C 68,73 H 5,73 N 18,50 Gef. C 68,92 H 5,92 N 18,28.

1-Methoxyimino-5-phenylamino-2,4-pentadien-2-carbonitril (2c)

C₁₃H₁₃N₃O (227,27) Ber. C 68,73 H 5,73 N 18,50 Gef. C 68,84 H 5,80 N 18,38.

1-Methoxyimino-5-[(4-methyl-phenyl)amino]-2,4-pentadien-1-carbonitril (3a)

C₁₄H₁₅N₃O (241,2) Ber. C 69,69 H 6,27 N 17,41 Gef. C 69,60 H 6,24 N 17,61.

1-Methoxyimino-5-[(4-methyl-phenyl)amino]-2,4-pentadien-2-carbonitril (3b)

C₁₄H₁₅N₃O (241,2) Ber. C 69,69 H 6,27 N 17,41 Gef. C 69,53 H 6,40 N 17,23.

1-Methoxyimino-5-[(4-methyl-phenyl)amino]-2,4-pentadien-3-carbonitril (3c)

Die Lösung von 1 mmol **1c** in 2 ml HMPT wird mit 4–5 Tropfen Triäthylamin versetzt und anschließend mit 3N HCl unter Eiskühlung neutralisiert. Hierzu wird bei 0° 1 mmol 4-Methylanilin in 2 ml HMPT gegeben. Mit ca. 10 ml Eiswasser lassen sich orangefarbene Kristalle ausfällen, deren Reinigung nach der allgemeinen Vorschrift erfolgt. C₁₄H₁₅N₃O (241,2) Ber. C 69,69 H 6,27 N 17,41 Gef. C 69,54 H 6,20 N 17,02.

1-Methoxyimino-5-[(4-acetyl-phenyl)amino]-2,4-pentadien-3-carbonitril (4c)

C₁₅H₁₅N₃O₂ (269,2) Ber. C 66,90 H 5,62 N 15,60 Gef. C 65,95 H 5,51 N 16,53.

4-[(5-Cyano-5-methoxyimino-1,3-pentadien-1-yl)amino]-benzoesäure (5a)

C₁₄H₁₃N₃O₃ (271,3) Ber. C 61,99 H 4,83 N 15,49 Gef. C 61,15 H 4,90 N 14,98.

4-[(4-Cyano-5-methoxyimino-1,3-pentadien-1-yl)amino]-benzoesäure (5b)

C₁₄H₁₃N₃O₃ (271,3) Ber. C 61,99 H 4,83 N 15,49 Gef. C 61,95 H 4,82 N 15,41.

4-[(3-Cyano-5-methoxyimino-2,4-pentadien-1-yl)amino]-benzoesäure (5c)

C₁₄H₁₃N₃O₃ (271,3) Ber. C 61,99 H 4,83 N 15,49 Gef. C 62,15 H 4,93 N 15,61.

3-[(5-Cyano-5-methoxyimino-1,3-pentadien-1-yl)amino]-benzoesäure (6a)

C₁₄H₁₃N₃O₃ (271,3) Ber. C 61,99 H 4,83 N 15,49 Gef. C 62,15 H 4,71 N 15,51.

3-[(4-Cyano-5-methoxyimino-1,3-pentadien-1-yl)amino]-benzoesäure (6b)

C₁₄H₁₃N₃O₃ (271,3) Ber. C 61,99 H 4,83 N 15,49 Gef. C 61,89 H 4,78 N 15,40.

5-[4-(4-Cyano-5-methoxyimino-1,3-pentadien-1-yl-amino)-benzolsulfonamido]-3,4-dimethyl-isoxazol (7b)

Zur Reinigung wurden die gelben Kristalle unter Eiskühlung in 1 N NaOH gelöst und bei 0° mit 3 N HCl **7b** ausgefällt. Zur weiteren Reinigung löst man die i. Vak. getrockneten Kristalle in wenig DMF, schüttelt mit Aktivkohle durch und fällt nach dem Filtrieren und Ansäuern (pH 4–5) erneut mit Eiswasser aus.

C₁₈H₁₉N₅O₄S (401,5) Ber. C 53,89 H 4,77 N 17,45 Gef. C 53,14 H 5,08 N 16,91.

N-[4-(4-Cyano-5-methoxyimino-1,3-pentadien-1-yl)-amino]-benzolsulfonamidoguanidin (8b)

C₁₄H₁₆N₆O₃ (348,4) Ber. C 48,27 H 4,63 N 24,13 Gef. C 47,68 H 4,85 N 23,97.

1-Methoxyimino-5-[(3-nitrobenzol)sulfonamido]-2,4-pentadien-2-carbonitril (9b)

1 mmol 3-Nitrobenzolsulfonamid und 2 mmol **1b** werden in 2 ml DMF gelöst, bei 0° mit 5 Tropfen Triäthylamin versetzt und nach Zugabe von 2 ml Eiswasser mit 3 N HCl neutralisiert. Durch Zusatz von 10 ml Eiswasser wird ein orangerotes Oel ausgefällt, das nach ca. halbstündigem Stehen im Eisbad und Reiben mit dem Glasstab fest wird. Die Kristalle werden in ca. 2 ml Aceton gelöst, mit Aktivkohle durchgeschüttelt und das Filtrat auf 0° abgekühlt. Nach Zusatz von ca. 10 ml Eiswasser fallen ockergelbe Kristalle aus. C₁₃H₁₂N₄O₅S (336,0) Ber. C 46,43 H 3,57 N 16,67 S 9,52 Gef. C 46,24 H 3,50 N 16,42 S 9,63.

1-Methoxyimino-5-[(4-nitrobenzol)sulfonamido]-2,4-pentadien-2-carbonitril (10b)

Darstellung analog **9b**. C₁₃H₁₂N₄O₅S (336,0) Ber. C 46,43 H 3,57 N 16,67 S 9,52 Gef. C 46,18 H 3,49 N 16,34 S 9,65.

1-Methoxyimino-5-[(4-acetaminobenzol)sulfonamido]-2,4-pentadien-2-carbonitril (11b)

1 mmol 4-Acetamidobenzolsulfonamid und 2 mmol **1b** werden nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. C₁₅H₁₆N₄O₄S (348,0) Ber. C 51,72 H 4,60 N 16,09 S 9,21 Gef. C 51,79 H 4,56 N 16,12 S 9,28.

4-[4-Cyano-5-methoxyimino-1,3-pentadien-1-yl)-amino]-benzoesäure-2'-diäthylamino-äthylester (12b)

Je 1 mmol Procain-HCl und **1b** werden in 2 ml DMF suspendiert und mit 5 Tropfen Triäthylamin versetzt. Nach Zugabe von 2 ml Eiswasser wird mit 3 N HCl auf pH 1–2 gebracht und bei 0° mit weiteren 10 ml Wasser ausgefällt. Die Reinigung erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift. C₂₀H₂₆N₄O₃ Ber. C 64,84 H 7,07 N 15,13 Gef. C 64,37 H 7,58 N 15,02.