

Oligomere aus konsekutiven *in situ* Michael-Additionen

Hans Möhrle^{a)*)}, Martin Pycior^{a)} und Detlef Wendisch^{b)}

^{a)} Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf

^{b)} Zentralbereich Forschung und Entwicklung der Bayer AG, 51368 Leverkusen

Eingegangen am 7. Dezember 1993

Bei der Umsetzung von 2- und 4-Pyridylacetonitrilen und -estern unter *Mannich*-Bedingungen sind die Aminomethylverbindungen nicht faßbar, sondern ergeben unter spontaner Amineliminierung und Polyaddition Oligomere. Aus 2-Pyridylacetonitril wird ein einheitliches, ataktisches Oligomer erhalten, dessen Mikrotaktizität NMR-spektroskopisch aufgeklärt wird. 4-Pyridylacetonitril reagiert ähnlich, aber zu einem Substanzgemisch mit breiter Molmassenverteilung. Bei entspr. Pyridylestern ist eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, weshalb z.T. die Gewinnung von monomeren Acrylestern sowie von kleineren Oligomeren möglich ist, deren Konfiguration ermittelt werden kann. 3-Pyridylverbindungen reagieren vergleichsweise sehr viel langsamer. Deshalb sind hier die Monomere leichter zu erhalten.

MNDO-Berechnungen zeigen, daß 2- und 4-Pyridyl-derivate über mesomerstabilisierte push-pull-Formen reagieren, die 3-Pyridylverbindungen nur über die Zwitterionen.

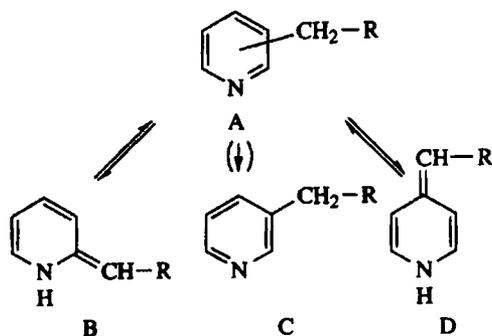
Oligomers by Consecutive *in situ* Michael-Additions

Under the conditions of a *Mannich* reaction the expected aminomethyl products of 2- and 4-pyridylacetonitriles and -esters could not be isolated; spontaneous amine elimination and subsequent polyaddition yield oligomers. From 2-pyridylacetonitrile a homogenous atactic oligomer is obtained; its microtacticity is elucidated by NMR spectroscopy. 4-Pyridylacetonitrile reacts similarly leading to a mixture of substances with a broad molecular mass distribution. The corresponding pyridylesters react more slowly and allow the isolation of monomeric acrylic esters together with oligomers, the configurations of which were determined. 3-Pyridyl compounds show a reduced reactivity leading primarily to the monomers. MNDO calculations indicate that 2- and 4-pyridyl derivatives react via mesomerically stabilized push pull forms, the 3-pyridyl compounds via zwitter ions.

Versuche, Phenylacetonitrile zu aminomethylieren, zeigten, daß die Nitrilfunktion zur Aktivierung der Methylengruppe für einen elektrophilen Angriff durch *Mannich*-Reagenzien nicht ausreicht¹⁾. Andererseits gelang die Aminomethylierung in guten Ausb. bei push-pull-Systemen, in denen die Cyan-Funktion als elektronenziehende Komponente integriert war²⁾.

Deshalb schien die Untersuchung solcher Verbindungen von Interesse, die eine Methylengruppe mit einem Elektronenacceptor-Substituenten besitzen, der zwar induktiv aktiviert, aber bei einer Prototropie des Gesamtsystems auch prinzipiell in die pull-Gruppe eines push-pull-Olefins übergehen kann.

Dazu wurden 2- und 4-Picolyl-Derivate, die als "Imine" **A** vorliegen, von denen jedoch eine Enamin-Form **B** bzw.



Formelschema 1

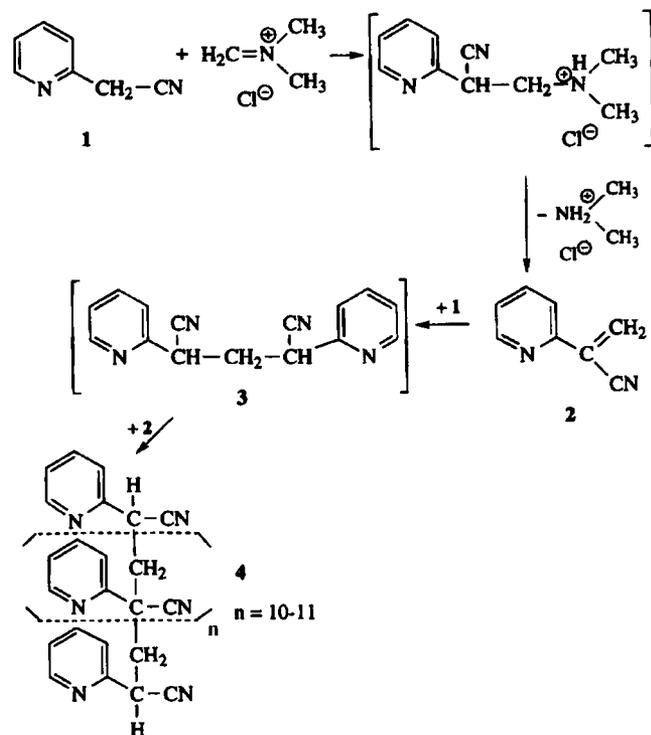
^{*)} Herrn Prof. Dr. H.J. Roth mit den besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet.

D formuliert werden kann, vergleichend mit 3-Picolylverbindungen **C**, die keiner formalen Tautomerie zugänglich sind, den Bedingungen einer *Mannich*-Reaktion unterworfen.

Versetzt man eine Lösung von 2-Pyridylacetonitril (**1**) in Acetonitril mit einer äquivalenten Menge Methyleniminiumchlorid, so kommt es sofort zu einer tiefen Gelbfärbung der überstehenden Lösung. Das suspendierte Iminiumchlorid wird innerhalb von 5 min gelöst, worauf unter Wärmeentwicklung ein feinkristalliner Niederschlag - das Hydrochlorid des entspr. sek.amins - ausfällt. Die Gelbfärbung der Lösung verblaßt zusehends, und nach quantitativer Ausfällung des Aminhydrochlorides kann aus der Lösung in sehr hoher Ausbeute eine farblose Substanz gewonnen werden. Sowohl die Änderung der Reaktionstemp. von -25°C bis $+90^\circ\text{C}$, als auch eine Umsetzung nach klassischer Methode, d.h. mit sek. Amin und wäßriger Formaldehydlösung in Ethanol, erbringen analoge Ergebnisse. Dieser Reaktionsablauf deutet darauf hin, daß nach Aminomethylierung des Substrats eine spontane Amineliminierung eintritt, so daß das Aminomethylprodukt nicht faßbar ist. Das aus der Eliminierung resultierende Alken **2** kann aus den äquimolaren Reaktionsansätzen zwar nachgewiesen, aber nicht sauber gewonnen werden. Nur durch gezielte Veränderung der Versuchsbedingungen ist eine Isolierung in Reinform möglich, da das sehr reaktive Olefin **2** leicht weitere Reaktionen eingeht.

Als Folgeprodukt wurde zunächst in Analogie zum Verhalten von α -Phenylacetonitril oder der Atropasäure eine

Cyclodimerisierung im Sinne einer *Diels-Alder*-Reaktion diskutiert³). Es stellte sich jedoch heraus, daß das Acrylnitril-derivat **2** mit nicht umgesetzter Ausgangssubstanz **1** eine *Michael*-Addition eingeht. Dabei entstehen Intermediate **3**, die ihrerseits "CH-Aktivität" aufweisen, so daß es mit elektrophilem Olefin zu einer Polyaddition und damit zur Bildung eines oligomeren Kettenmoleküls **4** kommt.



Formelschema 2

Trotz zahlreicher Variationen der Versuchsbedingungen wurde immer nur ein Oligomer einheitlicher Kettenlänge erhalten. Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung von verschiedenen Chargen erbrachte reproduzierbare Werte im Bereich von $M_r = 1550-1700$, was einer Kettenlänge von 12-13 Einheiten entspricht. Die Bestimmung der Molmasse durch Gelpermeationschromatographie wurde gegen drei Eichstandards durchgeführt. Alle drei Messungen lieferten das überraschende Ergebnis, daß sich die untersuchte Substanz als einheitlich im Rahmen der Meßgenauigkeit erwies mit einer Polydispersität⁴) von 1.07. Die mittels Gelpermeationschromatographie erhaltenen Werte für die Molmasse schwanken im Bereich von 1250 bis 1580, da die verwendeten Standards - zwei Poly(styrol)-Standards sowie ein Poly(methylmethacrylat)-Standard - nicht direkt vergleichbar mit dem zu analysierenden Oligomer **4** sind. Eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Bestimmung, ermittelt durch das Integrationsverhältnis der Methin-Endgruppen zu den Methylen-Kettengliedern, ergibt ein Molekulargewicht, das einer Kettenlänge von 12-14 Gliedern entspricht.

Die exakte Ermittlung der Mikrotaktizität des Oligomers **4** erlaubt die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie⁵⁻⁷). Im Nitrilbereich

wurde eine Auflösung in zehn meßbare Signale erreicht, die in Analogie zum Poly(acrylnitril) den zehn Pentadensequenzen zugeordnet werden können^{8,9}).

Tab. 1: Chemische Verschiebung der Nitril-Pentaden von **4** (CDCl_3 , 90 MHz)

δ (ppm)	Zuordnung
119.028	mmmm
118.823	mmmr
118.661	rmmr
117.723	mrmm
117.621	mrmr
117.436	rrmm
117.214	rrmr
116.190	mrrm
116.013	rrrm
115.920	rrrr

Aus der Intensität der Pentadensequenzen ist die Berechnung der prozentualen Verteilung der Triaden möglich, woraus ersichtlich wird, daß sich innerhalb des insgesamt ataktischen Moleküls auch "geordnete" Bereiche befinden, nämlich ein Anteil von 15% isotaktischer und 35% syndiotaktischer neben 50% heterotaktischer Triade.

Berechnungen der Wachstumswahrscheinlichkeit^{10,11}) ergeben, daß das oligomere Molekül **4** am besten einer

Tab. 2: Wachstumsstatistik für Oligomer **4**

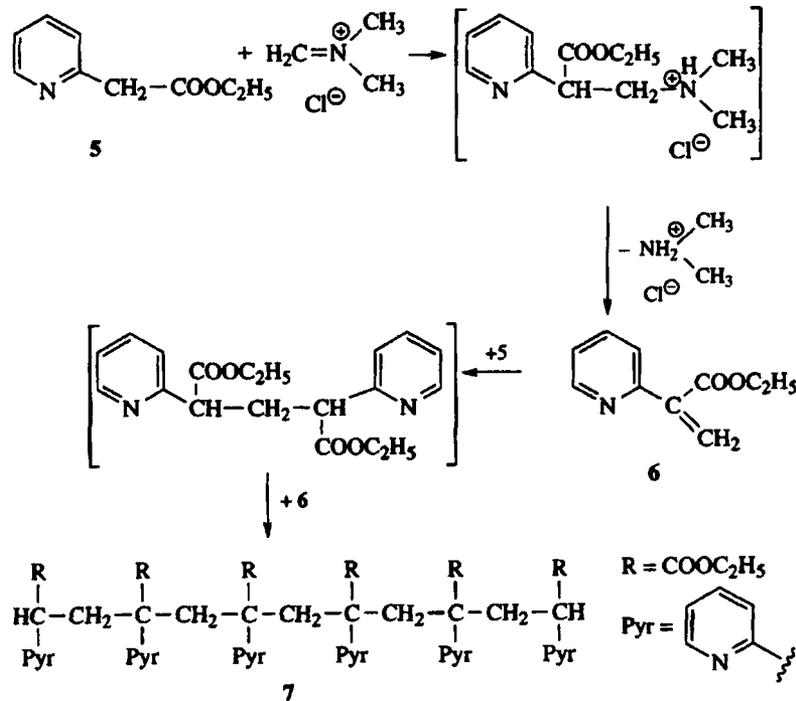
Pentadensequenz	Beobachtete Intensität	Bernoulli	Markov 1. Ordnung	Markov 2. Ordnung
mmmm	0.04	0.03	0.04	0.04
mmmr	0.05	0.09	0.09	0.06
rmmr	0.06	0.06	0.08	0.08
mrmm	0.12	0.09	0.09	0.12
mrmr	0.16	0.12	0.13	0.15
rrmm	0.08	0.12	0.11	0.07
rrmr	0.14	0.16	0.12	0.12
mrrm	0.08	0.06	0.06	0.09
rrrm	0.13	0.16	0.16	0.12
rrrr	0.13	0.12	0.11	0.12

Markov-Wachstumsstatistik 2. Ordnung gehorcht, d.h. die Art der Addition einer neu angreifenden Monomer-Einheit ist abhängig von der bereits vorliegenden Konfiguration des Kettenendes. Verursacht wird diese Abhängigkeit vermutlich durch die raumerfüllenden Pyridyl-Reste, die ein sich addierendes Monomer in eine bestimmte räumliche Orientierung "zwingen".

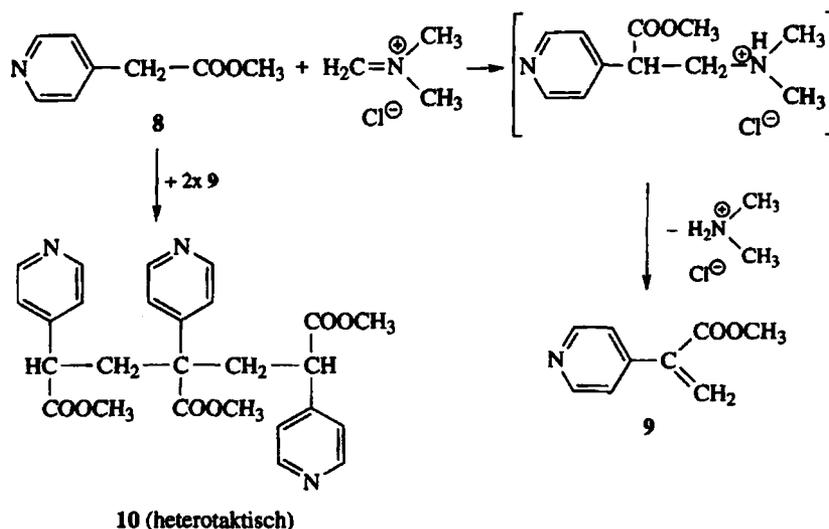
Überraschend ist jedoch die Tatsache, daß bei der Additions-Reaktion trotz aller Variationen immer das Oligomer 4 mit reproduzierbarer Kettenlänge entsteht. Dies läßt sich aber dadurch erklären, daß das Oligomer, forciert durch die sterisch anspruchsvollen Heteroaromaten einer Verdrillung

oder Verknäuelung unterliegt, wie sie von anderen Oligo- und Polymeren bekannt ist^{12,13}. Berechnungen zur Stützung dieser These durch Ermittlung der energetisch günstigsten Konformation des Kettenmoleküls scheiterten an der Komplexität der Struktur.

Die Massenspektroskopie des Oligomers 4 liefert als intensivstes Fragment stets $m/z = 130$, das der Monomer-Einheit zuzuordnen ist. Ein FAB-MS ergibt darüber hinaus peaks, die einen sukzessiven Abbau von 4 repräsentieren. Diese Ergebnisse bestätigen die angenommene Kettenstruktur des Moleküls, deuten aber auf dessen leichte Depolymerisierbarkeit hin, die sich auch bei einem Pyrolyse-Versuch



Formelschema 3



Formelschema 4

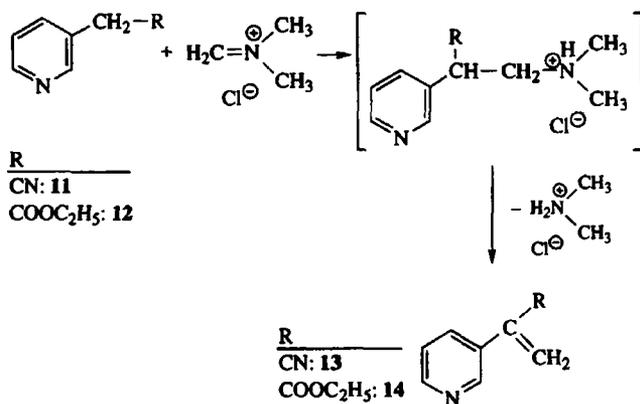
zeigt, bei dem die Generierung des Monomeren aus dem Oligomer bewiesen wird.

Die Umsetzung des 2-Pyridylessigsäureethylesters (5) mit Methyleniminiumsalzen oder nach klassischer Variante verläuft zwar prinzipiell gleich, resultiert aber im Gegensatz zur Reaktion des 2-Pyridylacetonitrils in einem Produktgemisch, dessen Komponentenzahl bei Erhöhung der Temp. zunimmt.

Die Gelpermeationschromatographie weist dieses Gemisch als homologe Komponenten einer Substanzklasse aus. Durch mehrfache SC gelang die Isolierung des Monomeren 6 sowie einer kristallinen Verbindung, deren spektrale Daten am besten mit einer hexameren Struktur 7 vereinbar sind.

Die 4-Pyridyl-Derivate erweisen sich bei der Umsetzung mit Methyleniminiumsalzen oder nach klassischem Verfahren als noch reaktiver, verglichen mit den 2-Isomeren. Auch hier kommt es zu einer spontanen Amineliminierung, wobei die Produkte Folgereaktionen geben, die analog zu denen der 2-Derivate ablaufen. Allerdings resultiert aus der Reaktion des 4-Pyridylacetonitrils ein uneinheitliches Substanzgemisch mit breiter Molekulargewichtsverteilung.

Aus Methyl-4-pyridyl-ethanoat (8) entsteht ebenfalls ein Stoffgemisch, aus dem es gelang, das Monomere 9 sowie eine kristalline Substanz 10 zu isolieren, der eine trimere Struktur zukommt. Betrachtet man diese Verbindung rein formal als eine Triade, so kann ihr grundsätzlich hetero-, syndio- oder isotaktisches Muster zukommen. Aufgrund der Aufspaltung der Methylenprotonen in zwei ABX-Systeme läßt sich die Konfiguration des Moleküls eindeutig als heterotaktisch bestimmen¹⁴⁾.



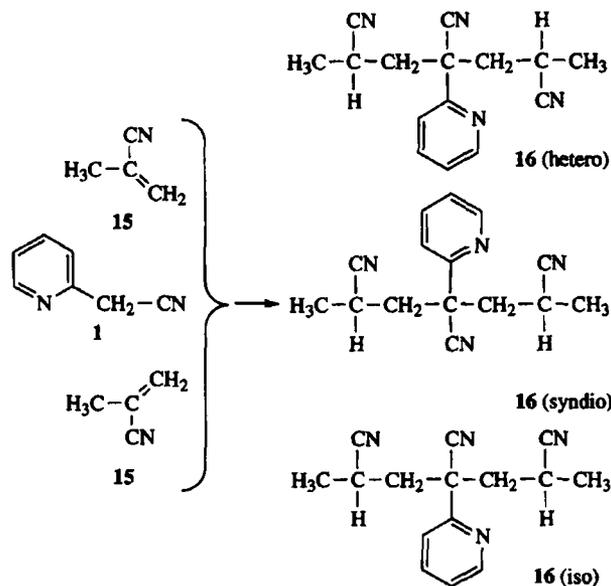
Formelschema 5

Die 3-Pyridyl-derivate 11 und 12 zeigen eine deutlich verminderte Reaktivität im Vergleich zu den 2- und 4-Pyridyl-Verbindungen. Bei der Umsetzung mit Methyleniminiumsalzen muß mindestens Raumtemp. bei verlängerter Reaktionszeit gewählt werden, unter klassischen Bedingungen ist Erhitzen auf 70°C notwendig. Doch auch bei diesen Verbindungen läßt sich kein *Mannich*-Produkt fassen, denn sobald die Reaktion eintritt, kommt es spontan zur Amineliminierung. Die Isolierung der Monomeren 13 und 14 ist in diesem Fall jedoch einfacher, da die Tendenz zur Bildung

von Folgeprodukten deutlich vermindert ist. Aber auch hier lassen sich Verbindungen nachweisen, die im Sinne einer oligomeren Struktur zu interpretieren sind.

Reaktionsmechanismus

Die Monomeren, aus denen sich die oligomeren Kettenmoleküle aufbauen, stellen Acrylsäurederivate dar, was prinzipiell eher auf einen radikalisch ablaufenden Polymerisationsprozeß schließen lassen könnte. Da das Oligomer jedoch sowohl unter Lichtausschluß als auch bei Anwesenheit von Radikalfängern gebildet wird, muß eine Reaktionsfolge im Sinne einer *Michael*-Addition angenommen werden.



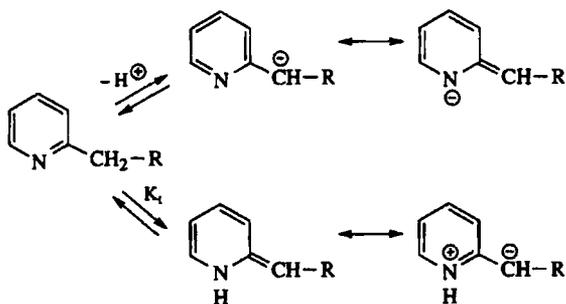
Formelschema 6

Um diesen Mechanismus experimentell zu untermauern, wurde 2-Pyridylacetonitril (1) mit Methacrylonitril (15) unter Katalyse eines sek.amins - Piperidin oder Diethylamin - umgesetzt. Die erhaltene farblose Substanz 16 erwies sich bei der NMR-Analyse als ein Gemisch dreier Isomeren, die formal als isotaktische, heterotaktische und syndiotaktische Triade angesehen werden können.

Mit Hilfe von Vergleichsdaten des Poly(methacrylonitrils)¹⁵⁾ und des Poly(methyl-methacrylats)^{16,17)} und dessen Modellsubstanzen sowie durch ein ¹H-¹³C-korreliertes Spektrum konnten die Kernresonanzsignale den drei Isomeren zugeordnet werden.

Zur Erklärung der überraschend hohen Reaktivität der 2- und 4-Pyridylacetonitrile und entsprechenden Ester gegenüber den Elektrophilen müssen zwei Reaktionswege in Betracht gezogen werden:

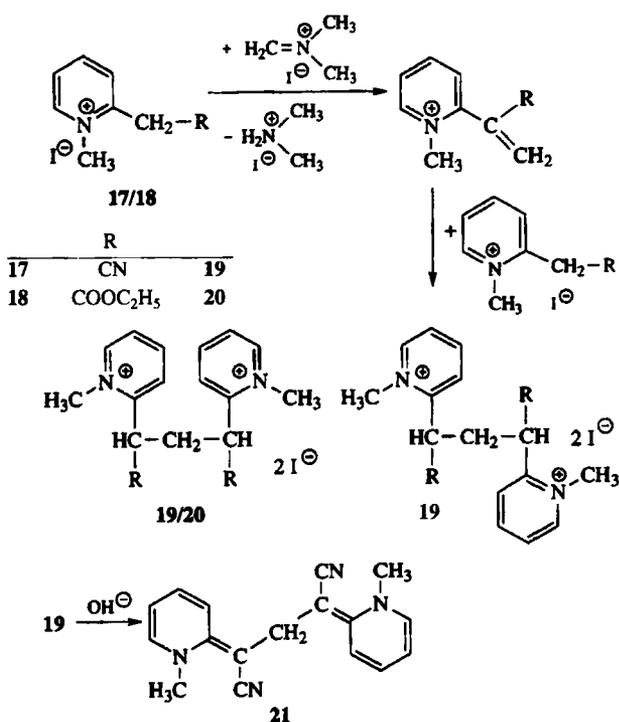
1) Die Methylengruppe in den untersuchten Verbindungen wird durch zwei elektronenziehende Substituenten aktiviert, so daß die intermediäre Bildung eines Anions denkbar wäre. Eine Erklärung der Reaktivität der Pyridin-Derivate allein aufgrund dieser "Acidifizierung" ließe sich aber nicht



Formelschema 7

in Einklang bringen mit der Tatsache, daß Nitrobenzylcyanid mit Methyleniminiumsalzen nicht zur Umsetzung zu bringen ist.

2) Eine zweite Modellvorstellung besteht in der Annahme, daß die Reaktion über push-pull-Systeme bzw. Zwitterionen verläuft. Weder IR- noch NMR-Spektren der Ausgangsverbindungen geben für das Vorliegen eines solchen tautomeren Gleichgewichts einen Anhaltspunkt. Dennoch könnte eine tautomere/zwitterionische Form in einer Konzentration vorliegen, die spektroskopisch nicht mehr detektierbar ist. Einen Hinweis dafür bieten die berechneten Tautomerie-Gleichgewichtskonstanten. Die pK_t-Werte, ein Maß für die Lage des Gleichgewichtes zwischen der "Imin"- und "Enamin"-Form, betragen für die 2- und 4-Picoline ungefähr 13¹⁸⁾ und für die 2- bzw. 4-Pyridyl-essigsäureester 6.3 bzw. 5.3¹⁹⁾. Diese Werte lassen die Aussage zu, daß durch Einfügung eines pull-Substituenten die



Formelschema 8

Ausbildung eines push-pull-Systems begünstigt wird. Mit-hin kann die Reaktion der 2- und 4-Pyridyl-derivate angesehen werden als die eines Elektrophils mit einer aktivierten Doppelbindung.

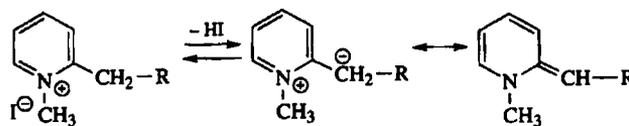
Weil sich bei den 3-Derivaten eine ähnliche Enamin-Struktur nicht ausbilden kann, muß hier als reaktive Spezies ein Zwitterion postuliert werden.

Da der Stickstoff der Pyridyl-derivate bei der Ausbildung tautomerer Strukturen als Protonenacceptor fungiert, erhob sich die Frage, wie sich Verbindungen ohne freies N-Elektronenpaar verhalten.

So wurden die N-quartären Verbindungen 17 und 18 der Pyridylacetonitrile und -essigester in Acetonitril mit Methyleniminiumsalzen umgesetzt. Der gesamte Reaktionsablauf war gegenüber dem der freien Basen deutlich verlangsamt. Auch hier kommt es zur Amineliminierung, aus der die entspr. Olefine hervorgehen, die NMR-spektroskopisch (500/125 MHz) in den Produktgemischen eindeutig nachgewiesen werden können²⁰⁾. Diese Alkene reagieren mit den Ausgangssubstanzen zu dimeren Strukturen. Aus 17 entstand ein Gemisch, welches zu 63% aus der *meso*- und zu 37% aus der *rac*-Form 19 bestand, während 18 ausschließlich die *meso*-Form 20 lieferte. Eine zusätzliche Bestätigung der Konstitution von 19 ergibt sich aus der Umsetzung mit verd. NaOH, wobei unter Farbumschlag der wäßrigen Lösung von gelb nach intensiv orange die Bildung der Anhydrobase 21 erfolgt.

Die entspr. 3-Pyridiniumiodide waren auch bei erhöhter Temp. nicht zur Umsetzung zu bringen.

Im Falle der quartären Verbindungen ist im Zuge der Reaktion ein Deprotonierungsschritt zu fordern.



Formelschema 9

Nach Deprotonierung der Methylengruppe liegt ein Zwitterion vor, welches im Falle der 2- und 4-Derivate als weitere Grenzform eine Enamin-Struktur aufweist. Dies bedeutet, daß auch hier die Reaktion eher als ein elektrophiler Angriff an eine exocyclische Doppelbindung denn als ein Angriff an ein Carbanion angesehen werden kann.

Die hier diskutierten Betrachtungen können durch MNDO-Berechnungen gestützt werden (vgl. Tab. 3).

Diese Werte berechtigen zu folgenden Aussagen:

Die positive Ladungsdichte an dem Methylen-C-Atom bei den quartären und protonierten Spezies sowie bei den freien Basen (Zeile 1-8) läßt eine Reaktion mit Elektrophilen aus dieser Form heraus nicht zu. Für die Reaktivität der Pyridylacetonitrile muß mithin entweder die Ausbildung eines Anions (Zeile 12-14) oder einer tautomeren/zwitterionischen Form (Zeile 9-11) gefordert werden. Die Bildungsenthalpien der Anionen sind für alle drei Pyridylacetonitrile nahezu gleich groß; lägen sie als Intermediate vor, wäre das unterschiedliche Verhalten der 2- und 4-Pyridyl-Derivate

Tab. 3: MNDO-Berechnungen (VAMP, 4.40) von Bildungsenthalpien HF (kJ/mol), Ladungsdichten und Orbitalenergien (eV)

	HF	Ladungsdichte -CH-	Grenzorbital- Energie
	915	0.14	-16.5 (HOMO -2/ Orbital 20)
	916	0.16	-16.1 (HOMO/ Orbital 21)
	916	0.14	-16.1 (HOMO -2/ Orbital 20)
	935	0.14	-16.4 (HOMO -2/ Orbital 23)
	918	0.16	-16.0 (HOMO -2/ Orbital 23)
	226	0.16	-12.6 (HOMO -3/ Orbital 19)
	230	0.17	-12.8 (HOMO -3/ Orbital 19)
	233	0.15	-12.8 (HOMO -3/ Orbital 19)
	291	-0.17	-8.2 (HOMO/ Orbital 22)
	368	-0.16	-7.4 (HOMO/ Orbital 22)
	301	-0.08	-8.1 (HOMO/ Orbital 22)
	119	-0.34	-2.8 (HOMO/ Orbital 22)
	123	-0.36	-2.7 (HOMO/ Orbital 22)
	111	-0.36	-3.0 (HOMO/ Orbital 22)
	763	0.30	-6.1 (LUMO/ Orbital 13)
	698	0.29	-5.8 (LUMO/ Orbital 21)

Tab. 3: Fortsetzung

	HF	Ladungsdichte -CH-	Grenzorbital- Energie
	915	0.14	-16.5 (HOMO -2/ Orbital 20)
	916	0.16	-16.1 (HOMO/ Orbital 21)
	916	0.14	-16.1 (HOMO -2/ Orbital 20)
	935	0.14	-16.4 (HOMO -2/ Orbital 23)
	918	0.16	-16.0 (HOMO -2/ Orbital 23)
	226	0.16	-12.6 (HOMO -3/ Orbital 19)
	230	0.17	-12.8 (HOMO -3/ Orbital 19)
	233	0.15	-12.8 (HOMO -3/ Orbital 19)
	291	-0.17	-8.2 (HOMO/ Orbital 22)
	368	-0.16	-7.4 (HOMO/ Orbital 22)
	301	-0.08	-8.1 (HOMO/ Orbital 22)
	119	-0.34	-2.8 (HOMO/ Orbital 22)
	123	-0.36	-2.7 (HOMO/ Orbital 22)
	111	-0.36	-3.0 (HOMO/ Orbital 22)
	763	0.30	-6.1 (LUMO/ Orbital 13)
	698	0.29	-5.8 (LUMO/ Orbital 21)

einerseits und der 3-Derivate andererseits nicht zu erklären. Besser in dieses Bild fügt sich die Annahme ein, daß die tautomeren bzw. zwitterionischen Formen (Zeile 9-11) als energiereiche Zwischenprodukte vorliegen. Hier wird aus den aufgeführten Bildungsenthalpien offensichtlich, daß die Ausbildung des Zwitterions des 3-Derivates deutlich ungünstiger ist als bei den beiden anderen Isomeren. So sind auch diese Berechnungen ein weiterer Hinweis darauf, daß die Reaktion der Pyridylacetonitrile über die intermediär vorliegenden tautomeren Formen abläuft. Geht man

von dieser Prämisse aus, dann lassen sich die beobachteten Reaktionen der Pyridylacetonitrile mit Methyleniminiumsalzen als orbitalkontrolliert bezeichnen. Gegen eine Ladungskontrolle spricht schon die geringe Ladung am α -C-Atom der tautomeren Formen. Für eine Orbital-Kontrolle läßt sich die geringe Differenz der Orbitalenergien der Grenzorbitale von ungefähr 2.3 eV anführen. Gemäß dem von Pearson entwickelten HSAB-Konzept handelt es sich also um eine "weich-weich-Reaktion".

Herrn PD Dr. Jürgen Lessel, Universität Düsseldorf, danken wir für die Durchführung und Diskussion der MNDO-Berechnungen, Herrn Dr. E. Schröder, Finnigan MAT Bremen, für die Aufnahme von FAB-Massenspektren und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmp.: Gallenkamp, unkorrt.- Sdp.: Kugelrohr, Temp. Angaben: Luftbadtemp.- IR: Perkin-Elmer-Spektralphotometer 177; Perkin-Elmer-FT-IR-Spektralphotometer 1600.- $^1\text{H-NMR}$: Hitachi/Perkin-Elmer R-24B; Varian FT-80A; Bruker AC-200; Bruker AM-360; Bruker AMX-500. J-Werte in Hz.- $^{13}\text{C-NMR}$: Varian FT-80A; Bruker AC-200; Bruker AM-360; Bruker AMX-500, int. Standard TMS.- MS: Finnigan 3500, Ionisierungsenergie 70 eV, Verdampfungstemp. in Klammern.- DC: DC-Alufohlen Kieselgel 60 F₂₅₄ Merck; Detektion: UV-Löschung bei 254 nm.

Weitere exp. Angaben, insbesondere spektroskopische Daten vgl.²⁰⁾

2-(2-Pyridyl)propennitril (2)

1.18 g (0.01 mol) 2-Pyridylacetonitril (**1**)²¹⁾ werden in 100 ml trockenem Acetonitril gelöst und mit 2.79 g (0.03 mol) *N,N*-Dimethylmethyleniminiumchlorid bei Raumtemp. gerührt. Direkt nach Zugabe des Iminiumsalzes tritt eine tiefe Gelbfärbung der überstehenden Lösung ein. Ein Teil des suspendierten Iminiumsalzes wird unter Wärmeentwicklung gelöst, worauf sich feine Kristalle von Dimethylaminhydrochlorid absetzen. Nach vollständiger Abscheidung des Aminhydrochlorides, welche durch Zutropfen von Ether beschleunigt wird, erfolgt sc Trennung der verbliebenen Lösung. Sorbens: Kieselgel, Säule: l = 67 cm, d = 4 cm, Eluens: CH₃OH/CHCl₃ 30. Zunächst werden geringe Mengen von **1** ($R_f = 0.75$) eluiert und dann Fraktionen mit dem Monomer **2** ($R_f = 0.57$) erhalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird i.Vak. destilliert: gelbes, viskoses Öl vom Sdp. 137°C/3 Torr. Ausb. 104 mg (8%).- IR (CHCl₃): $\bar{\nu} = 3080$ w, 3020 m, 2970 m, 2910 s, 2230 m, 1630 m, 1600 m, 1585 s cm⁻¹.- MS (50°C): m/z (rel. Int./%) = 131 (19), 130 (64; M⁺), 118 (5), 104 (16), 79 (100), 78 (23), 65 (7), 52 (49).- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 200 MHz): δ (ppm) = 8.63 ("dd", 1H, 6'-H; $^3J = 4.8$, $^4J = 1.8$), 7.80 (td, 1H, 4'-H; $^3J_{(3/4)} = ^3J_{(4/5)} = 7.9$, $^4J = 1.8$), 7.64 ("dd", 1H, 3'-H; $^3J = 7.9$, $^4J = 1.2$), 7.32 ("ddd", 1H, 5'-H; $^3J_{(4/5)} = 7.9$, $^3J_{(5/6)} = 4.8$, $^4J = 1.2$), 7.03 s und 6.31 s (1H + 1H, olef. H); (ID₆IDMSO, 200 MHz): δ (ppm) = 8.66 ("dd", 1H, 6'-H; $^3J = 4.6$, $^4J = 1.6$), 7.95 (td, 1H, 4'-H; $^3J_{(3/4)} = ^3J_{(4/5)} = 7.6$, $^4J = 1.6$), 7.84 ("dd", 1H, 3'-H; $^3J = 7.6$, $^4J = 1.0$), 7.48 (ddd, 1H, 5'-H; $^3J_{(4/5)} = 7.6$, $^3J_{(5/6)} = 4.6$, $^4J = 1.0$), 7.07 s und 6.60 s (1H + 1H, olef. H).- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 50 MHz): δ (ppm) = 149.84; 149.68 (C-2' + C-6'); 137.32 (C-4'); 132.20 (C-3); 124.30 (C-3'); 122.54 (C-5'); 120.90 (C-2); 117.29 (C-1).- C₈H₆N₂ (130.1) Ber. C 73.8 H 4.65 N 21.5 Gef. C 73.8 H 4.68 N 21.7.

Poly[2-(2-pyridyl)acrylnitril] (4)

1.18 g (0.01 mol) **1** werden in 50 ml trockenem Acetonitril gelöst und mit 0.93 g (0.01 mol) *N,N*-Dimethylmethyleniminiumchlorid bei Raumtemp. versetzt. Dabei kommt es sofort zu einer intensiven Gelbfärbung der überstehenden Lösung. Nach kurzer Zeit fällt unter Wärmeentwicklung das Aminhydrochlorid als feinkristalliner Niederschlag aus. Man läßt noch

10 min rühren und stellt den Ansatz dann zur Vervollständigung der Ausfällung des Hydrochlorides in das Eisfach. Nach quantitativer Abscheidung des Salzes (gravimetrische Kontrolle) wird die verbliebene Lösung mit Ether versetzt. Hieraus fällt ein farbloses, amorphes Pulver aus; Umfällung aus CHCl₃/CH₃OH; Schmp. 165-168°C. Ausb. 1.26 g (97%).- IR (KBr): $\bar{\nu} = 3050$ m, 3010 w, 2970 w, 2930 w, br, 2240 m, 1585 s, 1570 s cm⁻¹.- MS (30°C): m/z (rel. Int./%) = 131 (9), 130 (79), 104 (19), 79 (100), 78 (19), 65 (5), 52 (82).- FAB-MS: *m*-Nitrobenzylalkohol als Matrix; chloroformische Probenlösung; Cs⁺-Ionenstrom 1 μA , 30 keV: m/z = 1549; 1420; 1289; 1159; 1030; 899; 769; 639; 509; 379; 249; 131.- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 360 MHz): δ (ppm) = 8.70-8.05 (m, 6'-H), 7.80-6.90 (m, 3'-H + 4'-H + 5'-H), 4.0-3.7 ("t", CH-Endgruppen), 3.25-2.30 (m, CH₂-Kettenglieder).- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 90 MHz): δ (ppm) = 153.83, 153.29, 152.81, 152.30, 149.52, 149.30 (C-2'); 152.40, 150.21, 150.02, 149.83, 149.18, 148.67 (C-6'); 137.50, 137.10, 136.85, 136.57 (C-4'); 124.71, 124.46, 123.43, 123.18, 123.06, 122.77, 122.47, 122.34, 122.16 (C-3' + C-5'); 119.03, 118.82, 118.66, 117.72, 117.62, 117.44, 117.21, 116.19, 116.01, 115.92 (CN); 51.03, 50.04, 49.45, 49.06, 48.83, 48.28, 44.91, 44.33, 43.81, 43.06 (-CH₂-); 45.96, 45.50, 45.38, 45.03, 44.02, 43.60, 43.52, 43.34, 42.89, 42.79 (quart. C), 35.82, 35.60, 35.47, 35.26 (CH-Endgruppen).- Gelpermeationschromatographie: 1) Pumpe: Waters 410 HPLC-Pumpe; Säule: Ultrastaygel 100 A, 300 x 7 mm; Injektionsvolumen: 20 μl ; Fluß: 1 ml/min; Temp.: 25°C; Eluent: Dichlormethan; Eichsubstanz: Poly(styrol)-Standard mit einer mittleren Molmasse von 10.000; Ergebnis: Mittlere Molmasse von 1588 bei einer Polydispersität von 1.175.- 2) Pumpe: Spectra-Physics Isochron HPLC-Pumpe; Säulen: Zwei PSS-SDV-Säulen, 100 A, 300 x 8 mm; Injektionsvolumen: 20 μl ; Fluß: 1.0 ml/min; Temp.: 25°C; Eluent: Tetrahydrofuran; Eichsubstanz: Poly(styrol)-Oligomerenmischung mit homologen Oligomeren von $M_r = 162$ bis $M_r = 996$; Ergebnis: Mittlere Molmasse von 1291 bei einer Polydispersität von 1.072.- 3) Gleiche Geräteparameter wie unter 2); Eichsubstanz: Poly(methylmethacrylat)-Oligomerenmischung mit homologen Oligomeren im Bereich von $M_r = 150$ bis $M_r = 2500$; Ergebnis: Mittlere Molmasse von 1247 bei einer Polydispersität von 1.052.- [C₈H₆N₂]_n Ber. C 73.8 H 4.65 N 21.5 Gef. C 73.6 H 4.56 N 21.4.

Ethyl-2-(2-pyridyl)propenoat (6)

In Analogie zu **2** aus 1.65 g (0.01 mol) Ethyl-2-pyridylethanoat (**5**)¹⁹⁾ und 2.79 g (0.03 mol) *N,N*-Dimethylmethyleniminiumchlorid. Sorbens: Kieselgel, Säule: l = 85 cm, d = 4 cm, Fließmittel: n-Hexan 80/Ethanol 20. Zuerst wird **5** ($R_f = 0.81$) in geringer Menge eluiert, anschließend werden Fraktionen mit **6** ($R_f = 0.68$) erhalten. Nach Vakuumdestillation: Gelbes, viskoses Öl vom Sdp. 98°C/2 Torr. Ausb. 194 mg (11%).- IR (CHCl₃): 3025 m, br, 2980 s, br, 2905 m, 2870 m, 1730 vs, 1625 m, 1590 s, 1570 m cm⁻¹.- MS (40°C): m/z (rel. Int./%) = 178 (3), 177 (5), 132 (17), 104 (32), 79 (100), 78 (83), 52 (33), 45 (78).- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 200 MHz): δ (ppm) = 8.60 ("dt", 1H, 6'-H; $^3J = 4.8$, $^4J = ^5J = 1.6$), 7.68 ("dt", 1H, 4'-H; $^3J_{(3/4)} = ^3J_{(4/5)} = 7.5$, $^4J = 1.6$), 7.61 ("dd", 1H, 3'-H; $^3J = 7.5$, $^4J = 1.1$), 7.26 (ddd, 1H, 5'-H; $^3J_{(4/5)} = 7.5$, $^3J_{(5/6)} = 4.8$, $^4J = 1.1$), 6.47 (s, 2H, olef. H), 4.32 (q, 2H, CH₂CH₃), 1.34 (t, 3H, CH₂CH₃).- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 50 MHz): δ (ppm) = 166.16 (C=O); 157.03 (C-2'); 148.95 (C-6'); 140.33 (=CH₂); 135.99 (C-4'); 128.55 (C=CH₂); 122.71 und 122.44 (C-3' + C-5'); 60.86 (CH₂CH₃); 13.92 (CH₂CH₃).- C₁₀H₁₁NO₂ (177.2) Ber. C 67.8 H 6.26 N 7.9 Gef. C 67.8 H 6.27 N 8.0.

Poly[2-(2-pyridyl)ethacrylat] (7)

1.65 g (0.01 mol) **5** werden in 50 ml trockenem Acetonitril gelöst und bei Raumtemp. mit 0.93 g (0.01 mol) *N,N*-Dimethylmethyleniminiumchlorid versetzt. Die überstehende Lösung nimmt dabei sofort eine gelbe Färbung an. Nachdem sich das Iminiumsalz komplett umgesetzt hat, kommt es zum Ausfall von Aminhydrochlorid. Nach quantitativer Ausfällung des

Hydrochlorides (gravimetrische Kontrolle) im Eisfach wird die verbliebene Lösung i.Vak. eingengt und einer dreifachen sc Trennung unterzogen. Sorbens: Kieselgel, Säule: l = 85 cm, d = 4 cm, Fließmittel: n-Hexan 80/Ethanol 20. Zunächst wird **5** ($R_f = 0.81$) in geringer Menge eluiert, dann **6** ($R_f = 0.68$) und schließlich **7** ($R_f = 0.59$). Farblose Kristalle aus n-Hexan, Schmp. 95°C. Ausb. 32 mg (1.8%).- IR (KBr): 3080 m, 3060 n, 2985 m, 2960 m, 2920 m, 2890 m, 1730 vs, br, 1620 m, 1590 s, 1570 s cm^{-1} .- MS (60°C): m/z (rel. Int./%) = 519 (0.1), 342 (0.1), 297 (0.3), 252 (1), 196 (7), 177 (47), 165 (53), 132 (49), 104 (100), 79 (57), 78 (19), 65 (8), 64 (7), 52 (32), 51 (13), 45 (61), 39 (21), 37 (25).- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ (ppm) = 8.5-8.4 (m, 6'-H), 7.6-7.4 (m, 4'-H), 7.2-7.0 (m, 3'-H + 5'-H), 4.05-3.85 (m, CH_2CH_3 + CH-Endgruppen), die folgenden Doppel-doublets entsprechen den Methylengruppen der Oligomer-Kette: 3.75 (dd, 1H, $^2J = 14.5$, $^3J = 7.5$), 3.73 (dd, 1H, $^2J = 14.0$, $^3J = 6.5$), 3.15 (dd, 2H, $^2J = 14.0$), 3.03 (dd, 2H, $^2J = 15.0$), 2.88 (dd, 2H, $^2J = 14.0$), 2.83 (dd, 2H, $^2J = 15.5$, $^3J = 6.0$), 1.1-1.0 (m, CH_2CH_3).- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ (ppm) = 172.36 (C=O); 159.42 (C-2'); 149.29, 149.23, 149.15, 148.54 (C-6'); 136.40, 136.36, 135.92 (C-4'); 123.37, 123.28, 123.13, 122.41 (C-3'); 121.86, 121.77, 121.69 (C-5'); 60.95, 60.83 (CH_2CH_3); 56.31 ($\text{CH}_2\text{-C-CH}_2$); 50.13, 50.04 (CH-Endgruppen); 38.06, 37.82, 37.15 ($-\text{CH}_2\text{-C-CH}_2-$); 13.97, 13.72 (CH_2CH_3).- $\text{C}_{59}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_{12}$ (1051.2) Ber. C 67.4 H 6.33 N 8.0 Gef. C 67.3 H 6.41 N 8.1.

Methyl-2-(4-pyridyl)propenoat (9)

In Analogie zu **2** aus 1.51 g (0.01 mol) Methyl-4-pyridylethanoat (**8**)²² und 2.79 g (0.03 mol) *N,N*-Dimethylmethyleniminiumchlorid. Sorbens: Kieselgel, Säule: l = 85 cm, d = 4 cm, Fließmittel: n-Hexan 70/Isopropanol 30. Die ersten Fraktionen enthalten **8** ($R_f = 0.90$) in geringer Menge. Die anschließenden Fraktionen mit **9** ($R_f = 0.78$) werden i.Vak. eingengt und destilliert. Gelbes Öl, Sdp. 122°C/3 Torr. Ausb. 49 mg (3%).- IR (CHCl_3): 3025 m, 2980 m, 2905 s, 2870 m, 1730 vs, 1625 m, 1590 s, 1570 m cm^{-1} .- MS (40°C): m/z (rel. Int./%) = 164 (100), 163 (37), 151 (37), 132 (35), 120 (21), 104 (71), 92 (19), 79 (30), 78 (26), 65 (23), 59 (50), 52 (52).- $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 200 MHz): δ (ppm) = 8.58 ("dd", 2H, 2'-H + 6'-H; " J_1 " = 4.5, " J_2 " = 1.3), 7.40 ("dd", 2H, 3'-H + 5'-H; " J_1 " = 4.5, " J_2 " = 1.3), 6.46 s und 6.13 s (jeweils 1H, olef. H), 3.80 (s, 3H, OCH_3).- $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$ (163.2) Ber. C 66.3 H 5.56 N 8.6 Gef. C 66.5 H 5.90 N 8.3.

Trimethyl-1,3,5-tri-(4-pyridyl)pentan-1,3,5-tricarboxylat (10)

In Analogie zu **9** aus 1.51 g (0.01 mol) **8** und 1.86 g (0.02 mol) *N,N*-Dimethylmethyleniminiumchlorid. Farblose Kristalle aus n-Hexan, Schmp. 145°C. $R_f = 0.79$. Ausb. 430 mg (27%).- IR (KBr): 3025 m, br, 2950 m, 2900 w, 2840 m, 1735 vs, 1595 s, 1560 s cm^{-1} .- MS (130°C): m/z (rel. Int./%) = 478 (2), 477 (2), 446 (2), 419 (3), 327 (4), 314 (4), 299 (3), 283 (11), 221 (8), 209 (22), 194 (16), 178 (21), 163 (100), 151 (85), 136 (15), 132 (79), 120 (61), 104 (41), 92 (73), 79 (83), 78 (39), 65 (59), 59 (97), 52 (73), 39 (42).- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ (ppm) = 8.64 ("dd", 2H, 2'-H + 6'-H; " J_1 " = 4.9, " J_2 " = 1.3), 8.61 ("dd", 2H, 2'-H + 6'-H; " J_1 " = 4.7, " J_2 " = 1.1), 8.57 ("dd", 2H, 2'-H + 6'-H; " J_1 " = 4.8, " J_2 " = 1.2), 7.11 ("dd", 2H, 3'-H + 5'-H; " J_1 " = 4.9, " J_2 " = 1.3), 7.07 ("dd", 2H, 3'-H + 5'-H; " J_1 " = 4.7, " J_2 " = 1.1), 7.05 ("dd", 2H, 3'-H + 5'-H; " J_1 " = 4.8, " J_2 " = 1.2), 3.57 (s, 3H, OCH_3 an C-1), 3.43 (s, 3H, OCH_3 an C-2), 3.39 (s, 3H, OCH_3 an C-3), 3.57 (dd, 1H, CH_x , ABX-System; $^3J_{(A/X)} = 7.1$, $^3J_{(B/X)} = 4.4$), 3.07 (dd, 1H, CH_B der CH_2 -Gruppe, ABX-System; $^2J = 14.7$, $^3J = (B/X) = 7.1$), 2.45 (dd, 1H, CH_A der CH_2 -Gruppe, ABX-System; $^2J = 14.7$, $^3J_{(A/X)} = 4.4$), 3.40 (dd, 1H, CH_x , ABX-System; $^3J_{(B/X)} = 8.5$, $^3J_{(A/X)} = 3.0$), 2.91 (dd, 1H, CH_B der CH_2 -Gruppe, ABX-System; $^2J = 14.6$, $^3J_{(B/X)} = 8.5$), 2.39 (dd, 1H, CH_A der CH_2 -Gruppe, ABX-System; $^2J = 14.6$, $^3J_{(A/X)} = 3.0$).- $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 125 MHz): δ (ppm) = 173.17, 172.55, 172.49 (C=O); 150.34, 150.28, 150.16 (C-2' + C-6'); 148.28, 148.13, 147.67 (C-4'); 122.90, 122.63, 122.38 (C-3' + C-5'); 53.90 (C-3); 52.66, 52.48, 52.15

(OCH_3); 47.21, 46.96 (C-1 + C-5); 40.14, 38.79 (C-2 + C-4). Die Zuordnungen sind durch ein ^1H - ^1H -COSY- und DEPT-Experiment sowie eine ^1H - ^{13}C -Korrelation gesichert.- $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6$ (477.5) Ber. C 65.4 H 5.69 N 8.8 Gef. C 65.1 H 5.79 N 8.7.

2-(3-Pyridyl)propennitril (13)

1.18 g (0.01 mol) 3-Pyridylacetonitril (**11**)²³ werden in 100 ml trockenem Acetonitril mit 1.86 g (0.02 mol) *N,N*-Dimethylmethyleniminiumchlorid bei Raumtemp. gerührt. Ein Teil des suspendierten Iminiumsalses wird gelöst, worauf sich ein feinkristalliner Niederschlag von Dimethylaminhydrochlorid absetzt. Nach Filtration wird die verbliebene Lösung i.Vak. eingengt und dann einer sc Trennung unterzogen. Sorbens: Kieselgel, Säule: l = 83 cm, d = 4 cm, Fließmittel: Diisopropylether 90/Isopropanol 10. Zunächst werden geringe Mengen von **11** erhalten, dann Fraktionen mit dem Monomer **13** ($R_f = 0.67$). Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wird destilliert. Gelbliches Öl vom Sdp. 95°C/3 Torr. Ausb. 0.89 g (68%).- IR (CHCl_3): 3030 w, br, 2960 m, 2935 s, 2240 m, 1610 m, 1590 m, 1570 s cm^{-1} .- MS (30°C): m/z (rel. Int./%) = 131 (17), 130 (40), 79 (65), 78 (59), 65 (57), 52 (100).- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ (ppm) = 8.92 (d, 1H, 2'-H; $^4J = 2.1$), 8.70 (dd, 1H, 6'-H; $^3J = 4.8$, $^4J = 1.2$), 7.93 (ddd, 1H, 4'-H; $^3J = 8.2$, $^4J_{(2/4)} = 2.1$, $^4J_{(4/6)} = 1.2$), 7.42 (ddd, 1H, 5'-H; $^3J_{(4/5)} = 8.2$, $^3J_{(5/6)} = 4.8$, $^5J = 0.6$), 6.47, 6.27 (jeweils s, jeweils 1H, olef. H).- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ (ppm) = 150.89, 146.96 (C-2' + C-6'); 133.23 (C-4'); 129.91 (C-3'); 128.44 (=CH₂); 123.64 (C-5'); 120.39 (C(CN)); 116.76 (CN).- $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$ (130.1) Ber. C 73.83 H 4.65 N 21.52 Gef. C 73.79 H 4.53 N 21.61.

Ethyl-2-(3-pyridyl)propenoat (14)

Darstellung in Analogie zu **13**. Aus 1.65 g (0.01 mol) Ethyl-3-pyridylethanoat (**12**)¹⁹ und 1.86 g (0.02 mol) *N,N*-Dimethylmethyleniminiumchlorid. Sorbens: Kieselgel, Säule: l = 85 cm, d = 4 cm, Fließmittel: Ethylacetat 100%. Die ersten Fraktionen enthalten **12** ($R_f = 0.92$) in geringer Menge. Die anschließenden Fraktionen mit **14** ($R_f = 0.70$) werden i.Vak. eingengt und destilliert. Gelbliches Öl vom Sdp. 87°C/4 Torr. Ausb. 1.29 g (73%).- IR (CHCl_3): 3040 w, br, 2980 s, br, 2860 m, 1730 vs, br, 1620 m, 1590 s, 1570 s cm^{-1} .- MS (40°C): m/z (rel. Int./%) = 178 (20), 177 (20), 132 (32), 104 (51), 79 (72), 78 (60), 52 (57), 45 (100).- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ (ppm) = 8.66 (d, 1H, 2'-H; $^4J = 1.6$), 8.57 (dd, 1H, 6'-H; $^3J = 4.9$, $^4J = 1.2$), 7.77 (ddd, 1H, 4'-H; $^3J = 8.0$, $^4J_{(2/4)} = 1.6$, $^4J_{(4/6)} = 1.2$), 7.29 (ddd, 1H, 5'-H; $^3J_{(4/5)} = 8.0$, $^3J_{(5/6)} = 4.9$, $^5J = 0.6$), 6.49, 5.97 (jeweils d, jeweils 1H, olef. H; $^2J = 1.0$), 4.31 (q, 2H, CH_2CH_3), 1.34 (t, 3H, CH_2CH_3).- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ (ppm) = 165.88 (C=O); 149.19, 149.11 (C-2' + C-6'); 138.48 (=CH₂); 135.89 (C-4'); 132.68 (-C=); 128.36 (C-3'); 122.83 (C-5'); 61.41 (CH_2CH_3); 14.18 (CH_2CH_3).- $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (177.2) Ber. C 67.8 H 6.26 N 7.9 Gef. C 67.6 H 6.23 N 7.9.

4-(2-Pyridyl)-heptan-2,4,6-tricarbonitril (16)

1.18 g (0.01 mol) **1** werden in 50 ml trockenem Acetonitril gelöst, mit 1.34 g (0.02 mol) Methacrylnitril sowie einem Tropfen Piperidin versetzt und bei Raumtemp. 2 h gerührt. Anschließend wird i.Vak. eingengt und mit wenig Petrolether (60/80) versetzt. Im Eisfach kristallisiert **16** aus. Farblose Kristalle aus Petrolether (40/60) vom Schmp. 111°C. Ausb. 1.4 g (54%).- IR (KBr): 3091 m, br, 2982 m, 2964 m, 2937 m, 2878 m, 2238 m, 1616 m, 1592 s, 1576 m cm^{-1} .- MS (140°C): m/z (rel. Int./%) = 252 (0.3), 198 (21), 174 (7), 144 (15), 131 (11), 130 (100), 104 (13), 79 (23), 78 (18), 65 (9), 64 (7), 54 (22), 52 (25), 51 (27), 39 (19), 37 (15).- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ (ppm) = 8.70 ("dd", 1H, 6'-H syn.; $^3J = 4.8$, $^4J = 1.6$), 8.66 ("dd", 1H, 6'-H het.; $^3J = 4.9$, $^4J = 1.8$), 8.63 ("dd", 1H, 6'-H iso; $^3J = 4.8$, $^4J = 1.7$), 7.85-7.75 (m, 3'-H + 4'-H aller drei Formen), 7.39 ("dd", 1H, 5'-H syn.; $^3J_{(4/5)} = 7.9$, $^3J_{(5/6)} = 4.8$), 7.37 ("dd", 1H, 5'-H het.; $^3J_{(4/5)} = 8.1$, $^3J_{(5/6)} = 4.9$), 7.34 ("dd", 1H, 5'-H iso; $^3J_{(4/5)} = 8.0$, $^3J_{(5/6)} =$

4.8), 2.85-2.73 m, 2.60-2.37 m, 2.18-2.00 m (CH₂- und CH-Protonen aller drei Formen), 1.399 (d, 6H 2 x CH₃ syn.; ³J = 7.0), 1.395 (d, 3H, CH₃ het., r-Diade; ³J = 7.5), 1.222 (d, 6H, 2 x CH₃ iso; ³J = 7.5), 1.205 (d, 3H, CH₃ het., m-Diade; ³J = 7.5).- ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ (ppm) = 154.48 (C-2' iso); 153.34 (C-2' het.); 152.35 (C-2' syn.); 150.49 (C-6' het. + syn.); 150.32 (C-6' iso); 138.01 (C-4' iso); 137.75 (C-4' het.); 137.53 (C-4' syn.); 124.57 (C-3' syn.); 124.28 (C-3' het.); 123.96 (C-3' iso); 122.90 (C-5' syn.); 122.73 (C-5' het.); 122.41 (C-5' iso); 121.38, 120.25, 119.85 (CN het.); 120.39, 120.33, 119.85 (CN iso + syn.); 47.91 (C-4 syn.); 47.62 (C-4 het.); 46.95 (C-4 iso.); 43.83 (CH₂ syn.); 43.63, 43.13 (CH₂ het.); 42.59 (CH₂ iso); 22.15 (CH aller drei Formen); 19.42 (CH₃ het.); 19.27 (CH₃ iso + syn.); 19.06 (CH₃ het.).- C₁₅H₁₆N₄ (252.3) Ber. C 71.4 H 6.39 N 22.2 Gef. C 71.7 H 6.33 N 22.4.

2,2'-[1,3-Dicyan-1,3-propylen-bis-(1-methyl-pyridinium)]diiodid (19)

0.65 g (2.5 mmol) 2-Cyanomethyl-1-methyl-pyridiniumiodid (17)¹⁹ werden in 100 ml trockenem Acetonitril mit 0.23 g (2.5 mmol) *N,N*-Dimethylmethyleniminiumiodid versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird abfiltriert und mehrfach aus Ethylacetat umkristallisiert. Gelbliche Kristalle aus Ethylacetat/Diethylether, Schmp. 154-157°C. Ausb. 0.47 g (71%).- IR (KBr): 3145 m, 2960 m, 2940 m, 2875 s, 2245 w, 1630 s, 1580 s cm⁻¹.- MS (100°C): m/z (rel. Int./%) = 145 (0.4), 142 (100), 130 (20), 128 (11), 127 (26), 118 (7), 92 (10), 79 (36), 78 (16), 65 (7), 52 (14), 51 (18).- ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 500 MHz): δ (ppm) = 9.26 (d, 2H, 6'-H, *rac*), 9.24 (d, 2H, 6'-H, *meso*), 8.82-8.76 (m, 4H, 4'-H, *meso* + *rac*), 8.48 (d, 2H, 3'-H, *rac*), 8.41 (d, 2H, 3'-H, *meso*), 8.28-8.22 (m, 4H, 5'-H, *meso* + *rac*), 5.59 (dd, 2H, H_X, ABX₂-System, *meso*), 5.34 (t, 2H, CH, *rac*), 4.55 (s, 6H, N-CH₃, *rac*), 4.49 (s, 6H, N-CH₃, *meso*), 3.28 (dd, 2H, H_B, ABX₂-System, *meso*), 3.20 (t, 2H CH₂, *rac*), 2.97 (dd, 2H, H_A, ABX₂-System, *meso*).- ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 125 MHz): δ (ppm) = 149.89 (C-4', *meso*); 148.88 (C-4', *rac*); 148.15 (C-2', *rac*); 147.89 (C-2', *meso*); 146.69 (C-6', *rac*); 146.63 (C-6', *meso*); 128.31 (C-3', *meso*); 128.05 (C-3', *rac*); 127.91 (C-5', *meso*); 127.76 (C-5', *rac*); 116.34 (CN, *meso*); 116.31 (CN, *rac*); 47.01 (*NCH₃, *meso*); 46.64 (*NCH₃, *rac*); 32.97 (CH₂, *rac*); 32.29 (CH, *rac*); 32.14 (CH, *meso*); 31.90 (CH₂, *meso*).- C₁₇H₁₈N₄]2⁺ 2I⁻ (532.2) Ber. C 38.4 H 3.41 N 10.5 Gef. C 38.1 H 3.63 N 10.5.

2,2'-[1,3-Diethoxycarbonyl-1,3-propylen-bis-(1-methyl-pyridinium)]diiodid (20)

Darstellung in Analogie zu 19. Aus 0.77 g (2.5 mmol) 2-(Ethoxycarbonyl-methyl)-1-methyl-pyridiniumiodid (18)¹⁹ und 0.23 g (2.5 mmol) *N,N*-Dimethylmethyleniminiumiodid. Gelbliche Kristalle aus Ethylacetat/Diethylether, Schmp. 169°C. Ausb. 0.50 g (64%).- IR (KBr): 3140 w, 3030 m, 2987 m, 2934 m, 2899 m, 1734 vs, 1626 s, 1576 s cm⁻¹.- MS (100°C): m/z (rel. Int./%) = 179 (7), 156 (100), 142 (95), 134 (27), 128 (52), 127 (91), 92 (11), 79 (37), 78 (28), 65 (9), 52 (7).- ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 200 MHz): δ (ppm) = 9.13 ("d", 2H, 2 x 6'-H; ³J = 5.6), 8.62 ("t", 2H, 2 x 4'-H; ³J_{(3/4)} = ³J_{(4/5)} = 7.5), 8.26 ("d", 2H, 2 x 3'-H; ³J = 7.5), 8.13 ("dd", 2H, 2 x 5'-H; ³J_{(4/5)} = 7.5, ³J_{(5/6)} = 5.6), 4.70 (dd, 2H, 2 x CH_X, ABX-System; ³J_{(B/X)} = 7.8, ³J_{(A/X)} = 6.2), 4.30 (s, 6H, 2 x *NCH₃), 4.14 (q, 4H, 2 x CH₂CH₃), 3.27 (dd, 1H, CH_B, ABX-System; ²J = 14.0, ³J_{(B/X)} = 7.8), 2.77 (dd, 1H, CH_A, ABX-System; ²J = 14.0, ³J_{(A/X)} = 6.2), 1.16 (t, 6H, 2 x CH₂CH₃).- C₂₁H₂₈N₂O₄]2⁺ 2I⁻ (626.3) Ber. C 40.3 H 4.51 N 4.5 Gef. C 40.0 H 4.25 N 4.5.}}}}}}}}

2,2'-(1,3-Dicyan-1,3-propandiyliden)-bis-(1,2-dihydro-1-methyl-pyridin) (21)

0.53 g (0.001 mol) 19 werden in 30 ml Wasser gelöst und mit 10proz. NaOH alkalisiert. Die ursprünglich leicht gelb gefärbte Lösung färbt sich dabei intensiv orange. Mit CH₂Cl₂ wird mehrfach ausgeschüttelt, die gesammelten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und i.Vak. eingengt. Orange-rote Kristalle aus CH₂Cl₂ vom Schmp. 165°C. Ausb. 0.24 g (88%).- IR (KBr): 3100 w, 3060 w, 3040 w, 2940 w, 2860 w, 2145 vs, 1660 vs, br cm⁻¹.- MS (80°C): m/z (rel. Int./%) = 277 (0.2), 276 (1), 145 (100), 131 (29), 116 (15), 92 (88), 78 (40), 65 (48), 51 (36), 39 (32).- ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ (ppm) = 6.88-6.80 (m, 4H, 4'-H + 6'-H), 6.70 ("dd", 2H, 3'-H; ³J = 10.1, ⁴J = 1.5), 5.89 (td, 2H, 5'-H; ³J_{(4/5)} = ³J_{(5/6)} = 6.6, ⁴J = 1.5), 3.80 (s, 6H, NCH₃), 3.14 (s, 2H, CH₂).- ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ (ppm) = 151.77 (C-2'); 140.07 (C-6'); 132.03 (C-4'); 126.29 (C-3'); 119.51 (CN); 106.34 (C-5'); 63.00 (C(CN)-CH₂); 45.22 (NCH₃); 31.99 (CH₂).- C₁₇H₁₆N₄ (276.3) Ber. C 73.9 H 5.84 N 20.3 Gef. C 74.1 H 5.92 N 20.5.}}

Literatur

- H. Möhrle, S. Dörmbrack, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 1343-1351.
- H. Möhrle, H.W. Reinhardt, *Pharmazie* **1984**, *39*, 384-386.
- H.E. Newey, J.G. Erickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5645-5647.
- J. Asshauer, H. Ullmer, *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl. **1980**, Band 5, S. 149.
- F.A. Bovey, *Polymer Conformation and Configuration*, Academic Press, New York, **1969**.
- J.C. Randall, *Carbon-13-NMR in Polymer Science*, Am. Chem. Soc., Washington, **1979**.
- F.A. Bovey, *High Resolution NMR of Macromolecules*, Academic Press, New York, **1972**.
- H. Balard, H. Fritz, J. Meybeck, *Makromol. Chem.* **1977**, *178*, 2393-2399.
- Th. Neukam, D. Wendisch, *Angew. Makromol. Chem.* **1980**, *88*, 223-225.
- F.A. Bovey, *1967, Pure Appl. Chem.* **1967**, *15*, 349-368.
- H.L. Frisch, C.L. Mallows, F. Heatley, F.A. Bovey, *Macromolecules* **1968**, *1*, 533-537.
- G. Weill, G. Hermann, *J. Polym. Sci., Part A-2* **1967**, *5*, 1293-1295.
- E.A. Oostveen, W. Drenth, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1983**, *102*, 35-41.
- F.A. Bovey, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1969**, S. 168.
- Y. Inoue, K. Koyama, R. Chujo, A. Nishioka, *Makromol. Chem.* **1974**, *277-282*.
- F.A. Bovey, C.V.D. Tiers, *J. Polym. Sci.* **1960**, *44*, 173-182.
- K. Ishigure, Y. Tabata, K. Oshima, *J. Polym. Sci. Part B* **1966**, *4*, 669-672.
- K. Schofield, *Hetero-Aromatic Nitrogen Compounds*, Butterworth Ltd., London, **1967**.
- R.A. Jones, A.R. Katritzky, *Aust. J. Chem.* **1964**, *17*, 455-460.
- M. Pycior, Dissertation, Univ. Düsseldorf, **1993**.
- H. Beyer, K. Leverenz, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 263-265.
- M. Iwao, T. Kuraishi, *J. Heterocycl. Chem.* **1978**, *15*, 1425-1430.
- W. Schulze, *J. Prakt. Chem.* **1963**, *19*, 91-100.

[Ph210]