

Etherspaltung an Pyridinen mit ungewöhnlichem Halogenierungsverlauf zu isomeren Diamino-pyridon- carbonitrilen und ihre Verwendung als Kupplungskomponenten

Synthesen mit Nitrilen, 73. Mitt.¹

Hans Junek*, Georg Uray, Anna Kotzent und Gabriele Kastner

Abteilung für Angewandte Chemie, Institut für Organische Chemie,
Karl-Franzens-Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 14. Februar 1985. Angenommen 12. März 1985)

*Syntheses with Nitriles, LXXIII. Ether Cleavage of Pyridines with Unusual
Halogenation to Isomeric Diamino-pyridone-carbonitriles and Their Application as
Coupling Components*

Ether cleavage of the two isomeric diamino-methoxy-pyridine-carbonitriles **1** and **2** leads to the isomeric 4,6-diamino-2(1*H*)-pyridone-3-carbonitrile (**3a**) and 2,4-diamino-6(1*H*)-pyridone-3-carbonitrile (**4a**), resp. Dependent on the reaction conditions in glacial acetic acid containing hydrogen bromide or potassium iodide the halogenated pyridones (**3b**, **4b-c**) can be obtained. pK_s -values and UV-spectra of the pyridones are discussed. **3a** and **4a** can be used as azo-coupling components, yielding the azo-dyes **5** and **6**. Similarly 4-amino-6-hydroxy-2(1*H*)-pyridones (**7a-b**) are coupled with several aryl- and heteroaryl-diazoniumsalts to form the azo-dyes **8a-g**.

[Keywords: 4,6-Diamino-2(1*H*)-pyridone-3-carbonitrile; 2,4-Diamino-6(1*H*)-pyridone-3-carbonitrile; Bromination and iodination; Azo-dyes]

Einleitung

Ringschlußreaktionen von cyansubstituierten Propenen bzw. Butadienen mit Alkoholen bzw. Halogenwasserstoffen erweisen sich in zunehmendem Maße als außerordentlich nützliches Synthesekonzept für den Aufbau von Pyridinen mit vorgegebenem Substituentenmuster. Auf diese

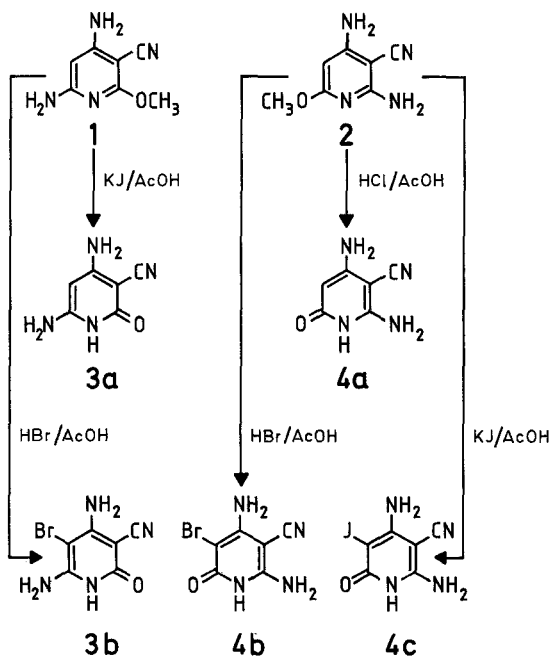
* Herrn emer. o. Univ.-Prof. Dr. Otto Hromatka zum 80. Geburtstag gewidmet.

Weise konnte kürzlich sowohl für die pharmakologisch interessante 4-Hydroxy-nikotinsäure² als auch für das Alkaloid Ricinin eine einfache Synthese entwickelt werden¹. Insbesondere soll hier aber auf die basische Cyclisierung von 2-Amino-1,1,3-tricyan-propen Bezug genommen werden, welches mit Natriumethylat die beiden Isomeren 4,6-Diamino-2-methoxy-pyridincarbonitril (**1**) und 2,4-Diamino-6-methoxy-pyridin-3-carbonitril (**2**) liefert, deren Trennung und Verwendung als Kupplungskomponenten kürzlich beschrieben wurde³.

Ergebnisse und Diskussion

Etherspaltung

Durch eine Etherspaltung von **1** bzw. **2** ist der Zugang zu zwei stellungsisomeren Hydroxypyridinen bzw. Pyridonen offen. Dabei muß jedoch selektiv vorgegangen werden, da ja bekanntlich die Etherspaltung außer von der Art des Ethers auch von der verwendeten Säure abhängig ist^{4,5}. So wird aus **1** mit Kaliumjodid/Eisessig das 4,6-Diamino-2(1*H*)-pyridon-3-carbonitril **3a** in ausgezeichneter Ausbeute (87%) erhalten, während für die Spaltung von **2** Salzsäure/Eisessig zur Anwendung gebracht werden muß, um das 2,4-Diamino-6(1*H*)-pyridon-3-carbonitril (**4a**) zu gewinnen. Wird die Etherspaltung mit Bromwasserstoff/Eisessig



durchgeführt⁶⁻⁸, entstehen in 70—80%iger Ausbeute aus **1** bzw. **2** die in Stellung 5 bromierten Pyridone **3b** bzw. **4b**. Analog dazu wird aus dem Ether **2** bei Verwendung von Kaliumjodid/Eisessig das jodierte Pyridon **4c** erhalten. Eine Etherspaltung mit gleichzeitiger Jodierung von **1** ist auch bei entsprechender Erhöhung der Kaliumjodidmenge und Verlängerung der Reaktionszeit nicht gelungen. Die Halogenierungsreaktionen bei gleichzeitiger Etherspaltung sind überraschend, da kein Oxydationsmittel zugesetzt wird. Mechanistische Untersuchungen dazu sind in Bearbeitung.

pK_s-Werte und UV-Spektren

Wie bereits beschrieben³, unterscheiden sich die *pK_s*-Werte von **1** und **2** sehr beträchtlich: Insbesondere **1** weist mit einem *pK_s*-Wert von 2.01 eine annähernd geringe Basizität wie das 3-Cyano-pyridin (1.39) auf. Für **2** wurde ein *pK_s*-Wert von 4.17 bestimmt. Nach Fabian¹⁰ ist die Annahme berechtigt, daß diese Unterschiede bei Zugrundelegung eines orbitalkontrollierten Verlaufes der Protonierung durch eine unterschiedliche Konformation der Methoxygruppe in bezug auf den Ringstickstoff hervorgerufen werden. So ergibt die quantenmechanische Berechnung (MINDO/3) für die *cis*-Konformation von **1** die tiefste Gesamtenergie, während bei **2** die *trans*-Konformation geringfügig stabiler aufscheint. Das Fehlen des Substituenten in Stellung 5 macht sich hier bemerkbar.

Die *pK_s*-Werte der Pyridone **3a** und **4a** wurden UV-spektroskopisch¹¹ bestimmt; es ergeben sich dabei ähnlich große Unterschiede wie bei den als fixierte Hydroxypyridine zu bezeichnenden Ethern **1** und **2**. Die Pyridone **3a** (*pK_s* = -0.87 ± 0.02) und **4a** (*pK_s* = 1.60 ± 0.02 , 25 °C, *c* = $5 \cdot 10^{-5}$ M, in Schwefelsäure) sind aber deutlich schwächer basisch. Ein Vergleich mit literaturbekannten Werten zeigt, daß dieser Unterschied zwischen Pyridinen und Pyridonen typisch ist. So ist der *pK_s*-Wert von 2-Methoxy-pyridin mit 3.06¹²⁻¹⁴ um nahezu denselben Betrag höher als der des 2-Pyridons mit einem *pK_s*-Wert von 0.77¹⁵. Es ist noch zu erwähnen, daß 2- bzw. 4-Amino-pyridone *pK_s*-Werte von 2.32 bzw. 2.65 aufweisen¹⁶. Obwohl nun die Pyridone **3a** und **4a** eine zweite Aminogruppe besitzen, wird eine dadurch zu berücksichtigende Erhöhung der Basizität durch die Nitrilgruppe in Stellung 3 überkompensiert.

Wie im Falle der entsprechenden Ether **1** und **2** sind auch die UV-Spektren der konjugierten Säuren **3a** und **4a** ähnlicher als die der freien Basen. Tabelle 1 zeigt die langwelligen Maxima und log ϵ -Werte von **3a** und **4a**, bzw. der Methoxyderivate **1** und **2**, sowie deren konjugierten Säuren (H⁺).

Es ist deutlich zu erkennen, daß die UV-Maxima der protonierten Pyridone **3a** · H⁺ und **4a** · H⁺ denen der entsprechenden Methoxyderiva-

te $1a \cdot H^+$ und $2a \cdot H^+$ ähnlich sind. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß durch die Protonierung in allen beschriebenen Fällen gleichwertige Ringsysteme in bezug auf die Ladung geschaffen werden. Dies kann nur durch die Protonierung des Carbonylsauerstoffs in **3a** und **4a** bzw. des Ringstickstoffs in **1** und **2** erfolgen. Zur Interpretation des Absorptionsverhaltens von **1** und **2** mittels quantenmechanischer Modellrechnungen (PPP-Verfahren) sei auf Lit.¹⁷ verwiesen.

Tabelle 1. *UV-Maxima und log ϵ -Werte von 1 und 2, 3a und 4a, sowie deren konjugierten Säuren (H^+)*

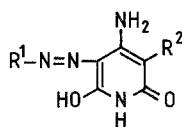
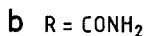
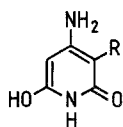
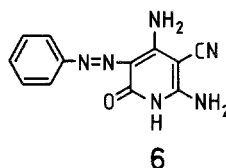
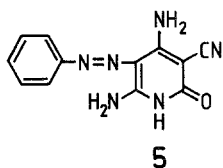
	λ -max (nm)	log ϵ		λ -max (nm)	log ϵ
3a	289	4.15 ^a	1	295	3.88
3a · H^+	284	3.91	1 · H^+	283	3.97
4a	295	4.29 ^a	2	280	4.13
4a · H^+	287	4.07	2 · H^+	287	3.97

^a $H_2O/DMSO$ 20 : 1.

Azokupplungen

Ebenso wie die Pyridinether **1** und **2** sind die isomeren Pyridone **3a** und **4a** ausgezeichnet zur Azokupplung geeignet: mit **3a** als Kupplungskomponente wird mit Benzoldiazoniumchlorid in gepufferter Lösung der Azofarbstoff **5** erhalten, während **4a** in saurer Lösung zu **6** gekuppelt werden kann.

Ersetzt man formal in **3a** bzw. **4a** jeweils die Aminogruppe in Stellung 6 bzw. 2 durch eine Hydroxyl- bzw. Carbonylfunktion, so gelangt man zu einem Derivat des sogenannten Glutazins, welches schon 1885 von Pechmann und Stokes¹⁸ beschrieben wurde. **7a** und **7b** sind aus Malononitril, bzw. Cyanacetamid leicht zugänglich¹⁹. Unter Bedachtnahme auf das Vorliegen mehrerer tautomerer Formen von **7a** und **7b**²⁰ handelt es sich bei beiden Produkten um 4-Amino-6-hydroxy-2(1*H*)-pyridone, welche in Analogie zu **3a** und **4a** ebenfalls heterozyklische Kupplungskomponenten darstellen. Die Azokupplung führt zu den Farbstoffen **8a—g**. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, handelt es sich um gelbe bis orange Farbstoffe mit Extinktionkoeffizienten zwischen 4.30 und 4.48. Auffallend ist das um ca. 35 nm hypsochrom verschobene Absorptionsmaximum von **5** im Vergleich zu **6** und **8a—g**, was auf den Einfluß der 6-Aminofunktion in **5** gegenüber der Hydroxylfunktion in **6** bzw. **8a—g** zurückzuführen sein muß.



- 8a** $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R^2 = \text{CN}$
8b $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R^2 = \text{CONH}_2$
8c $R^1 = 2\text{-Nitro-phenyl}$, $R^2 = \text{CONH}_2$
8d $R^1 = 4\text{-Chlor-2-methyl-phenyl}$, $R^2 = \text{CN}$
8e $R^1 = 4\text{-Chlor-2-methyl-phenyl}$, $R^2 = \text{CONH}_2$
8f $R^1 = 1\text{-Phenyl-pyrazol}$, $R^2 = \text{CONH}_2$
8g $R^1 = 3\text{-Methyl-1-phenyl-pyrazol}$, $R^2 = \text{CONH}_2$

Tabelle 2. *Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der Azofarbstoffe 5, 6 und 8a—g in Dimethylformamid*

	λ_{max} (nm)	$\log \epsilon$
5	376	4.39
6	412	4.31
8a	411	4.45
8b	413	4.48
8c	437	4.32
8d	435	4.38
8e	426	4.38
8f	438	4.33
8g	441	4.30

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Apparat nach Dr. *Tottoli* bestimmt und sind unkorrigiert. Für die Spektren wurden folgende Geräte verwendet: UV — Perkin-Elmer Hitachi 200; IR — Perkin-Elmer 421-Spektralphotometer, ¹H-NMR — Varian EM 360 A und XL 200 (*TMS* als innerer Standard), Massenspektren — Varian Gnom.

4,6-Diamino-2(1H)-pyridon-3-carbonitril (3a)

1.64 g (10 mmol) **1** und 2.80 g (17 mmol) Kaliumjodid in 50 ml Eisessig werden 2 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen saugt man den Niederschlag ab und kristallisiert aus Wasser um. Ausb. 1.3 g (87% d. Th.), farblose Nadeln, Zers. über 280 °C.

$C_6H_6N_4O$ (150.1). Ber. C 48.00 H 4.03 N 37.32.

Gef. C 47.98 H 4.01 N 37.50.

IR (KBr): 3 430, 3 360, 3 220 (NH_2), 2 210 (CN), 1 680, 1 630, 1 595 cm^{-1} .

1H -NMR ($DMSO-d_6$): 9.85 (s, breit NH), 6.35 (s, NH_2), 6.15 (s, NH_2), 4.85 (s, CH) ppm.

UV [DMF/H_2O , λ_{max} (lg ϵ): 295 (4.29) nm.

2,4-Diamino-6(1H)-pyridon-3-carbonitril (4a)

Eine Lösung von 1.64 g (10 mmol) **2** in 50 ml Eisessig wird mit 10 ml konz. Salzsäure versetzt und 65 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Natronlauge neutralisiert. Nach zwei Tagen wird der Niederschlag abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.00 g (66% d. Th.), farblose Nadeln, Zers. über 280 °C.

$C_6H_6N_4O$ (150.1). Ber. C 48.00 H 4.03 N 37.32.

Gef. C 47.70 H 4.05 N 36.99.

IR (KBr): 3 420, 3 350, 3 230 (NH_2), 2 200 (CN), 1 675, 1 660 sh, 1 635, 1 595 cm^{-1} .

1H -NMR (200 MHz, $DMSO-d_6$): 12.58 (s, breit NH), 6.62 (s, NH_2), 6.12 (s, NH_2), 4.80 (s, CH) ppm.

UV [DMF/H_2O , λ_{max} (lg ϵ): 289 (4.15) nm.

5-Brom-4,6-diamino-2(1H)-pyridon-3-carbonitril (3b)

1.64 g (10 mmol) **1** werden in 40 ml Bromwasserstoff/Eisessig (30%) 45 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird im Vakuum stark eingengt und mit Wasser versetzt. Man engt noch einmal ein und versetzt wieder mit Wasser. Der erhaltene Niederschlag wird schließlich aus Eisessig/Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.60 g (72% d. Th.), farblose Kristalle vom Schmp. über 210 °C und Zers.

Eine Titration nach *Karl-Fischer* ergab 17.8 g H_2O pro Mol.

$C_6H_5N_4OBr \cdot H_2O$ (247.03). Ber. C 29.17 H 2.86 N 22.86.

Gef. C 30.10 H 2.95 N 23.24.

IR (KBr): 3 600, 3 440, 3 340, 3 180, 3 100 sh (H_2O , NH_2), 2 200 (CN), 1 635, 1 595 cm^{-1} .

1H -NMR ($DMSO-d_6$): 10.35 (s, breit, NH), 6.45 (s, 2 NH_2).

MS [m/e (%): 230, 228 (100), 213, 211 (5.5), 302, 201 (12), 202, 200 (13), 149 (38).

5-Brom-2,4-diamino-6(1H)-pyridon-3-carbonitril (4b)

Die Darstellung erfolgt analog wie unter **3b** angegeben aus **2**. Ausb. 1.6 g (72% d. Th.) farblose Kristalle aus Eisessig/Wasser, Schmp. über 210 °C und Zers.

$C_6H_5N_4OBr \cdot H_2O$ (247.03). Ber. C 29.17 H 2.86 N 22.86.

Gef. C 30.03 H 2.97 N 23.29.

IR (KBr): 3 560, 3 420, 3 340, 3 180 (H_2O , NH_2), 2 200 (CN), 1 675, 1 620, 1 600 cm^{-1} .

^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$): 10.45 (s, breit NH), 6.65 (s, NH_2), 6.10 (s, NH_2) ppm.

MS [m/e (%): 230, 228 (100), 213, 211 (10), 202, 200 (14), 149 (11).

2,4-Diamino-5-jod-6(1H)-pyridon-3-carbonitril (4c)

1.64 g (10 mmol) **2** und 2.8 g (17 mmol) Kaliumjodid werden in 50 ml Eisessig 6 h auf 100 °C erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und der erhaltene Niederschlag (1.2 g = 44% d. Th.) aus Wasser umkristallisiert, Schmp. u. Zers. über 280 °C.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{OI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (294.05). Ber. C 24.51 H 2.40 N 19.05.

Gef. C 24.99 H 2.31 N 19.05.

IR (KBr): 3 580, 3 430, 3 380, 3 180 (H_2O , NH_2), 2 210 (CN), 1 680, 1 620, 1 600 cm^{-1} .

^1H -NMR (XL-200, $\text{DMSO}-d_6/\text{CDCl}_3$ 50/50): 10.60 (s, breit NH), 6.50 (s, NH_2), 5.70 (s, NH_2) ppm.

MS [m/e (%): 276 (100), 259 (3.3), 248 (5.1), 149 (6).

4,6-Diamino-5-phenylazo-2(1H)-pyridon-3-carbonitril (5)

0.93 g (10 mmol) Anilin, 3.9 ml konz. Salzsäure und 40 ml Eiswasser werden bei 0—5 °C mit 2.5 ml 4 N Natriumnitritlösung versetzt und zu einer Lösung von 1.50 g (10 mmol) **3a** in 25 ml Methanol langsam zugetropft. Aus Dimethylformamid/Wasser gelbe Kristalle (Ausb. 2.20 g = 87% d. Th.), Zers. über 280 °C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}$ (254.2). Ber. C 56.69 H 3.97 N 33.05.

Gef. C 56.89 H 4.02 N 33.06.

IR (KBr): 3 460, 3 390 sh, 3 300, 3 210, 3 190 (NH_2), 2 220 (CN), 1 660 cm^{-1} .

^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$): 10.55 (s, breit NH), 7.85 (m, 2 H und NH_2), 7.40 (m, 3 H) ppm.

MS [m/e (%): 254 (100), 226 (25.9), 150 (92.6).

UV [EtOH , λ_{max} (lg ϵ): 376 (4.39), 297 (4.14), 236 (4.33) nm.

2,4-Diamino-5-phenylazo-6(1H)-pyridon-3-carbonitril (6)

0.93 g (10 mmol) Anilin, 4.2 ml 6 N Salzsäure und 10 ml Wasser werden bei 0—5 °C mit 4 ml Natriumnitritlösung (2.5 N) versetzt und zu einer Lösung von 1.50 g (10 mmol) **4a** in 10 ml Methanol und 40 ml Wasser unter Zugabe von 1.00 g Natriumacetat langsam zugetropft. Der gelbe Niederschlag wird nach 1 h abgesaugt und aus Dimethylformamid/Wasser umkristallisiert. Ausb. 2.20 g (87% d. Th.), Zers. über 280 °C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}$ (254.2). Ber. C 56.69 H 3.97 N 33.05.

Gef. C 56.58 H 4.19 N 32.87.

IR (KBr): 3 500—2 500 (breit), 2 210 (CN), 1 670, 1 610 cm^{-1} .

^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$): 8.0—7.0 (m, Aromat und 2 NH_2) ppm.

MS [m/e (%): 254 (100), 190 (52.3), 176 (45.4), 163 (43.2).

UV [EtOH , λ_{max} (lg ϵ): 412 (4.31), 280 sh (3.85), 260 sh (3.98), 240 sh (4.22) nm.

Darstellung der Azofarbstoffe 8a—g

a) 0.93 g (10 mmol) Anilin in 4.2 ml 6 *N* Salzsäure und 10 ml Wasser werden bei 0—5 °C mit 4 ml 2.5 *N* Natriumnitritlösung versetzt und zu einer Lösung von 10 mmol **7a**, bzw. **7b** in 10 ml Methanol und 40 ml Wasser unter Zugabe von 1.0 g Natriumacetat langsam zugetropft.

b) 10 mmol 2-Nitroanilin, 4-Chlor-2-methyl-anilin bzw. 4-Chlor-2-methylanilin werden unter Rühren in 3.9 ml konz. Salzsäure und 40 ml Eiswasser eingebracht, bei 0—5 °C mit 2.5 ml 4 *N* Natriumnitritlösung versetzt und zu einer Lösung von 10 mmol **7a**, bzw. **7b** in 25 ml Methanol zugetropft.

c) 10 mmol 5-Amino-1-phenyl-pyrazol bzw. 5-Amino-3-methyl-1-phenyl-pyrazol werden in 6 ml konz. Schwefelsäure eingetragen und bei 0—5 °C unter Rühren mit 2.5 ml 4 *N* Natriumnitritlösung versetzt. Dazu werden 10 mmol **7b**, gelöst in 60 ml Methanol und 30 ml Eiswasser unter Zusatz von 1.0 g Natriumacetat eingetragen.

4-Amino-6-hydroxy-5-phenylazo-2(1H)-pyridon-3-carbonitril (8a)

Darstellung nach Methode a) aus **7a**, Ausb. 2.4 g = 94% d. Th., gelbe Kristalle aus Dimethylformamid, Schmp. über 300 °C.

$C_{12}H_9N_5O_2$ (255.2). Ber. C 56.47 H 3.55 N 27.44.
Gef. C 56.50 H 3.40 N 27.68.

IR (KBr): 3 460, 3 300, 3 210, 3 130, 3 000, 2 230, 1 660, 1 620 cm^{-1} .

4-Amino-6-hydroxy-5-phenylazo-2(1H)-pyridon-3-carbonsäureamid (8b)

Darstellung nach Methode a) aus **7b**, Ausb. 2.5 g (91% d. Th.) gelbe Kristalle aus Eisessig. Schmp. über 310 °C.

$C_{12}H_{11}N_5O_3$ (273.2). Ber. C 52.75 H 4.06 N 25.63.
Gef. C 52.40 H 4.12 N 25.64.

IR (KBr): 3 460, 3 410, 3 290, 3 180, 1 670, 1 645, 1 630 cm^{-1} .

4-Amino-6-hydroxy-5-(2-nitro-phenylazo)-2(1H)-pyridon-3-carbonsäureamid (8c)

Darstellung nach Methode b) aus *o*-Nitroanilin und **7b**. Dunkelgelbe Kristalle aus Dimethylformamid. Ausb. 2.7 g (85% d. Th.), Zers. über 320 °C.

$C_{12}H_{10}N_6O_5$ (318.2). Ber. C 45.30 H 3.16 N 26.40.
Gef. C 45.15 H 3.05 N 26.13.

IR (KBr): 3 490, 3 450, 3 420, 1 690, 1 655, 1 640, 1 620, 1 600 cm^{-1} .

4-Amino-6-hydroxy-5-(4-chlor-2-methyl-phenylazo)-2(1H)-pyridon-3-carbonitril (8d)

Darstellung nach Methode b) aus 4-Chlor-2-methylanilin und **7a**.

Orangefarbene Kristalle aus Dimethylformamid, Zers. über 320 °C. Ausb. 2.4 g = 80% d. Th.

$C_{13}H_{10}ClN_5O_2$ (303.7). Ber. C 51.41 H 3.32 N 23.06.
Gef. C 50.96 H 3.56 N 22.60.

IR (KBr): 3 460, 3 320, 2 210, 1 635 cm^{-1} .

4-Amino-6-hydroxy-5-(4-chlor-2-methyl-phenylazo)-2(1H)-pyridon-3-carbonsäureamid (8e)

Darstellung nach Methode b) aus 4-Chlor-2-methylanilin und **7b**. Orange Kristalle aus Eisessig. Schmp. über 305 °C. Ausb. 2.6 g (81% d. Th.).

$C_{13}H_{12}ClN_5O_3$ (321.7). Ber. C 48.53 H 3.76 N 21.77.

Gef. C 48.13 H 3.87 N 21.70.

IR (KBr): 3 470, 3 380, 3 260, 1 700, 1 675 cm^{-1} .

MS [m/e (%): 321 (100), 300 (68), 274 (36).

4-Amino-6-hydroxy-5-(1-phenylpyrazol-5-azo)-2(1H)-pyridon-3-carbonsäureamid (8f)

Darstellung nach Methode c) aus 5-Amino-1-phenylpyrazol und **7b**. Orangefarbene Kristalle aus Eisessig. Ausb. 3.0 g (88.5% d. Th.). Schmp. 250 °C.

$C_{15}H_{13}N_7O_3$ (339.3). Ber. C 53.10 H 3.86 N 28.90.

Gef. C 52.70 H 4.01 N 28.78.

IR (KBr): 3 390, 1 730, 1 695 cm^{-1} .

MS [m/e (%): 190 (100), 339 (69), 322 (21), 305 (12).

4-Amino-6-hydroxy-5-(3-methyl-1-phenylpyrazol-5-azo)-2(1H)-pyridon-3-carbonsäureamid (8g)

Darstellung nach Methode c) aus 5-Amino-3-methyl-1-phenylpyrazol und **7b**. Gelborange Kristalle aus Dimethylformamid. Ausb. 2.8 g (80% d. Th.). Schmp. 272 °C.

$C_{16}H_{15}N_7O_3$ (353.3). Ber. C 54.39 H 4.28 N 27.75.

Gef. C 54.30 H 4.63 N 27.50.

IR (KBr): 3 370, 3 180 (NH_2), 1 655, 1 610 (NH_2 , Aromat) cm^{-1} .

MS [m/e (%): 353 (100), 336 (17).

Literatur

- ¹ 72. Mitt.: Mittelbach M., Kastner G., Junek H., Monatsh. Chem. **115**, 1467 (1984).
- ² Mittelbach M., Kastner G., Junek H., Arch. Pharm. **318**, 481 (1985).
- ³ Junek H., Uray G., Kotzent A., Monatsh. Chem. **144**, 973 (1983).
- ⁴ Eisch J. J., Adv. Heterocycl. Chem. **7**, 1. New York: Academic Press. 1966.
- ⁵ Bhatt M. V., Kulkarni S. U., Synthesis **1983**, 249.
- ⁶ Tronow B. W., Ladigina L. W., Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2844 (1929).
- ⁷ Burwell R. L. jr., Elkin M. L., Maury L. G., J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2428 (1951).
- ⁸ Mayo F. R., Hardy W. B., Schultz C. G., J. Amer. Chem. Soc. **63**, 426 (1941).
- ⁹ Roedig A., in Houben-Weyl, Bd. V/4, 233 und 328 (1960).
- ¹⁰ Fabian W., Monatsh. Chem. **115**, 1421 (1984).
- ¹¹ Albert A., Serjeant E. P., The Determination of Ionisation Constants, 2. Aufl. London: Chapman and Hall. 1971.
- ¹² Murmann R. K., Basolo J. N., J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3484 (1955).
- ¹³ Albert A., Phillips J. N., J. Chem. Soc. **1956**, 1294.

- ¹⁴ *Clarke K., Rothwell K.*, J. Chem. Soc. **1960**, 1885.
- ¹⁵ *Spinner E., White J. C. B.*, J. Chem. Soc. B **1966**, 991.
- ¹⁶ *Barlin G. B., Pfeleiderer W.*, J. Chem. Soc. B **1971**, 1425.
- ¹⁷ *Fabian W.*, Monatsh. Chem. **116**, 371 (1985).
- ¹⁸ *v. Pechmann H., Stokes H.*, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2291 (1885).
- ¹⁹ *Junek H., Schmidt A.*, Monatsh. Chem. **98**, 1097 (1967).
- ²⁰ *Sterk H., Junek H.*, Monatsh. Chem. **98**, 1763 (1967).