

1-[2,4-Dinitrophenyl]-3,4-tetramethylen-5-methyl-pyrazol (IIb): Aus VIIb wie oben. Auch hier fiel mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zunächst ein hauptsächlich aus dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Ausgangsstoffes bestehender roter Niederschlag aus (Schmp. ca. 105 bis 109°). Der Ringschluß wurde wie oben durch Kochen mit Äthanol und halbkonz. Salzsäure bewirkt. Nach Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren mit verd. Natronlauge wurde abgeseugt und getrocknet. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 121° (aus Methanol).

C₁₄H₁₄N₄O₄ (302.3) Ber. C 55.62 H 4.67 N 18.53⁹⁾ Gef. C 55.62 H 4.61 N 18.22

HEINRICH GOLD und OTTO BAYER

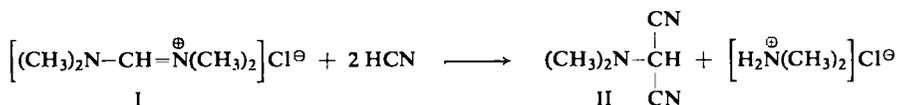
Die Darstellung basisch substituierter Malonsäure-dinitrile

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen
(Eingegangen am 21. März 1961)

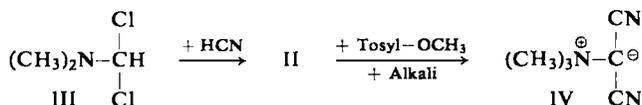
Die Umsetzung tetrasubstituierter Formamidiniumsalze mit wasserfreier Blausäure führt zu *N,N*-disubstituierten Aminomalonsäure-dinitrilen.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns¹⁾ am Beispiel des *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidiniumchlorids gezeigt, daß die tetrasubstituierten Formamidiniumsalze ähnlich wie die Amidchloride²⁾ geeignete Ausgangsprodukte zur Darstellung weiterer Orthoderivate der Ameisensäure sind. So führt die Einwirkung von äthylalkoholischem Alkoholat auf Tetramethylformamidiniumchlorid in guter Ausbeute zu dem von H. MEERWEIN³⁾ erstmals beschriebenen Dimethylformamid-acetal.

Wie wir feststellen konnten, erleidet das Tetramethylformamidiniumchlorid (I) eine dieser Alkohololyse entsprechende Cyanhydrogenolyse mit wasserfreier Blausäure schon bei Temperaturen unterhalb 20°. Als Spaltprodukte entstehen dabei in nahezu quantitativer Ausbeute Dimethylamin-hydrochlorid und Dimethylamino-malonsäure-dinitril (II), dessen Darstellung⁴⁾ bisher vergeblich versucht wurde.



Wie wir aus einer Kurznotiz erfahren haben, hat Z. ARNOLD⁵⁾ durch Umsetzung von Dimethylformamidchlorid (III) mit Blausäure offenbar ebenfalls Dimethylamino-malonsäure-dinitril (II) erhalten und dieses mit *p*-Toluolsulfonsäure-methylester und Alkali in das



1) H. GOLD, Angew. Chem. **72**, 956 [1960].

2) H. EILINGSFELD, M. SEEFELDER und H. WEIDINGER, Angew. Chem. **72**, 836 [1960].

3) H. MEERWEIN, Angew. Chem. **71**, 530 [1959].

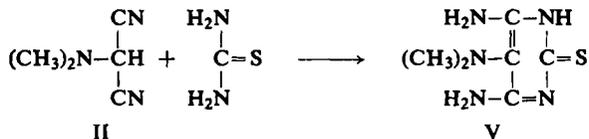
4) Vgl. W. RUSKE und E. RUSKE, Chem. Ber. **91**, 2496 [1958].

5) Chem. and Ind. **1960**, 1478; Angew. Chem. **73**, 176 [1961].

aliphatische Ylid IV vom Schmp. 153° übergeführt, ohne nähere Angaben über das Dimethylamino-malonsäure-dinitril (II) zu machen.

Da wir uns seit längerer Zeit mit dieser Körperklasse beschäftigen, wollen wir die in einer Patentschrift⁶⁾ bereits niedergelegten Versuchsergebnisse mitteilen.

Das aus I und Blausäure erhaltliche Dinitril II ist eine in Wasser schwer lösliche Base. Obwohl im Gegensatz zu Malonsäure-dinitril das Dimethylamino-malonsäure-dinitril im IR-Spektrum keine deutliche CN-Absorption zeigt, liefert es mit Thioharnstoff in der von W. TRAUBE⁷⁾ beschriebenen Weise das 5-Dimethylamino-mercapto-pyrimidin-Derivat V.



Die Cyanhydrogenolyse ist nicht auf Tetramethyl-formamidiniumchlorid beschränkt. Durch eine analoge, einfache Umsetzung von Tetraäthyl-formamidiniumchlorid, Bis-pentamethylen-formamidiniumchlorid und Bis-[3-oxa-pentamethylen]-formamidiniumchlorid mit wasserfreier Blausäure, in der die Salze sehr leicht löslich sind, können in guter Ausbeute die entsprechenden basisch substituierten Malonsäure-dinitrile erhalten werden.

Übersicht über die dargestellten substituierten Malonsäure-dinitrile

$\left[\begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}=\text{N}^{\oplus} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \right] \text{Cl}^{\ominus}$			$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{R}' \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{CH} \\ \diagup \\ \text{R} \\ \\ \text{CN} \end{array}$				
R	R'	Schmp. (°C)	Sdp. (°C/Torr)	Schmp. (°C)	d_4^{20}	n_D^{20}	Ausb. (%)
CH ₃	CH ₃	140	82–84/11	—	0.9620	1.4302	92
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	85–87	65/0.6	—	0.9360	1.4335	92
CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –CH ₂	CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –CH ₂	120	77/0.1	—	—	1.4718	77
CH ₂ –CH ₂ –O–CH ₂ –CH ₂	CH ₂ –CH ₂ –O–CH ₂ –CH ₂	173	—	140	—	—	80

Die für die beschriebene Cyanhydrogenolyse eingesetzten Formamidiniumsalze werden in der von O. FISCHER⁸⁾ und Z. ARNOLD⁹⁾ beschriebenen Weise erhalten. Bis-pentamethylen-formamidiniumchlorid konnte mit Erfolg durch Erwärmen von Tetramethyl-formamidiniumchlorid mit Piperidin dargestellt werden.

⁶⁾ Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. F 32561 IV b/12 qu v. 16. 11. 1960 (Erf.: H. GOLD und O. BAYER).

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 331, 80 [1904].

⁸⁾ J. prakt. Chem. 109, 84 [1925].

⁹⁾ Czch. in Chem. Listy 52, 468 [1958].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Aminomalonsäure-dinitrile

In 320 ccm wasserfreier *Blausäure* (220 g, 8.15 Mol) werden bei 0–10° 273 g *Tetramethylformamidiniumchlorid* (2 Mol) gelöst. Die klare Lösung läßt man über Nacht stehen und destilliert die überschüssige *Blausäure* bei 60° (Badtemperatur), gegen Ende im mäßigen Vakuum, in eine Tiefkühlfalle ab. Der teilweise kristallisierte Rückstand wird mit 500 ccm Äther verrührt und das Gemisch durch Absaugen getrennt. Auf dem Filter verbleiben nach dem Nachwaschen mit Äther 150 g *Dimethylamin-hydrochlorid* (2 Mol). Nach dem Abdestillieren des Äthers aus dem Filtrat bleiben 210 g eines gelbbraunen Öles, aus dem 200 g (92%) *Dimethylamino-malonsäure-dinitril* (II) herausdestilliert werden können.

$C_5H_7N_3$ (190.1) Ber. C 55.02 H 6.47 N 38.51 Gef. C 54.20 H 6.40 N 37.78

Analog wurden aus 96 g *Tetraäthylformamidiniumchlorid* (0.5 Mol) und 80 ccm *Blausäure* 63 g (92%) *Diäthylamino-malonsäure-dinitril*

$C_7H_{11}N_3$ (137.2) Ber. C 61.29 H 8.08 N 30.63 Gef. C 60.91 H 8.25 N 30.21

und aus 108 g *Bis-pentamethylenformamidiniumchlorid* (0.5 Mol) und 120 ccm *Blausäure* 57.5 g (77%) *Piperidino-malonsäure-dinitril* erhalten.

$C_8H_{11}N_3$ (149.2) Ber. C 64.40 H 7.43 N 28.17 Gef. C 64.24 H 7.55 N 27.62

Aus einer Lösung von 110 g *Bis-[3-oxa-pentamethylen]-formamidiniumchlorid* (0.5 Mol) in 120 ccm *Blausäure* entsteht innerhalb von 24 Stdn. ein dicker Kristallbrei. Der nach dem Abdestillieren der überschüss. *Blausäure* verbleibende krist. Rückstand wird mit Wasser verrührt, das in Wasser schwer lösliche *Morpholino-malonsäure-dinitril* abgesaugt und aus Wasser kristallisiert. Ausb. 50 g (65.5%).

$C_7H_9N_3O$ (151.2) Ber. C 55.61 H 6.00 N 27.80 O 10.58
Gef. C 55.45 H 6.15 N 27.50 O 11.08

Beim Eindampfen des wäßrigen Filtrats verbleiben 58 g (94%) *Morpholin-hydrochlorid*.

2-Mercapto-4.6-diamino-5-dimethylamino-pyrimidin (V): In eine Lösung von 5 g Natrium in 150 ccm absol. Äthanol werden 19 g fein pulverisierter *Thioharnstoff* (0.25 Mol) und 27.4 g *Dimethylamino-malonsäure-dinitril* (0.25 Mol) eingetragen. Die Mischung wird zunächst bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 50° erwärmt. Nach 1 Stde. bei 50° kühlt man mit Eiswasser, saugt die bereits in der Hitze ausgefallenen Kristalle ab, löst sie in 50 ccm Wasser und fällt durch Zugabe von 30-proz. Essigsäure. Ausb. 24 g (51%). Aus Wasser Nadeln vom Schmp. 277–279° (Zers.).

$C_6H_{11}N_5S \cdot 0.5 H_2O$ (194.3) Ber. N 36.06 O 4.12 S 16.50 Gef. N 35.78 O 4.09 S 16.28