

HELLMUT BREDERECK, FRANZ EFFENBERGER und  
HANSJÜRGEN BOTSCH

Säureamid-Reaktionen, XLV<sup>1)</sup>

**Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit von Formamidinen,  
Dimethylformamid-diäthylacetal (Amidacetal) und Bis-dimethyl-  
amino-methoxy-methan (Aminalester)**

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 13. Juni 1964)

Die Reaktionsfähigkeit gegenüber methylenaktiven Verbindungen nimmt in der Reihenfolge Formamidin, substituierte Formamide, Orthoameisensäure-ester, Dimethylformamid-diäthylacetal (Amidacetal), Bis-dimethylamino-methoxy-methan (Aminalester) zu.

In zahlreichen Arbeiten haben wir über Formylierungen von aktiven CH<sub>2</sub>-Gruppen mit Tris-formamino-methan, Formamid und Formamidinacetat berichtet. Dabei kommt es anschließend an die Formylierung zu Ringschlußreaktionen unter Bildung von Heterocyclen wie Pyrimidinen<sup>2)</sup>, Pyrimido-pyrimidinen und Dipyrimido-pyridinen<sup>3)</sup>, Pyrazolo-pyrimidinen<sup>4)</sup> sowie Purin und 7-substituierten Purinen<sup>5-8)</sup>.

E. C. TAYLOR und W. A. EHRHART<sup>9)</sup> hatten Formamidinacetat mit Malonester-Derivaten zu Pyrimidinen und mit *o*-Phenylendiamin zu Benzimidazol umgesetzt. Mit Cyanessigsäure-äthylester dagegen erhielten sie in siedendem Äthanol lediglich die entsprechende Aminomethylen-Verbindung. Auch F. B. DAINS und Mitarb.<sup>10,11)</sup> isolierten bei der Umsetzung von *N,N'*-diaryl-substituierten Formamidinen mit methylenaktiven Verbindungen nur die Aminomethylen-Verbindung, da mit den disubstituierten Formamidinen ein Ringschluß nicht mehr möglich ist. Die Autoren hatten bereits festgestellt, daß die Reaktion von der Aktivierung der CH-aciden Verbindung sowie von den Substituenten des Formamidins abhängt.

- 1) XLIV. Mittel.: H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und H. P. BEYERLIN, Chem. Ber. **97**, 3081 [1964].
- 2) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und E. H. SCHWEIZER, Chem. Ber. **95**, 803 [1962].
- 3) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und R. SAUTER, Chem. Ber. **95**, 2049 [1962].
- 4) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und W. RESEMANN, Chem. Ber. **95**, 2796 [1962].
- 5) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. RAINER, Angew. Chem. **73**, 63 [1961].
- 6) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER, G. RAINER und H. P. SCHOSSER, Liebigs Ann. Chem. **659**, 133 [1962].
- 7) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. RAINER, Liebigs Ann. Chem. **673**, 82 [1964].
- 8) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. RAINER, Liebigs Ann. Chem. **673**, 88 [1964].
- 9) J. Amer. chem. Soc. **82**, 3138 [1960].
- 10) F. B. DAINS, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2496 [1902].
- 11) F. B. DAINS und E. W. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **31**, 1148 [1909].

G. W. KENNER und Mitarbb.<sup>12)</sup> hatten aus Amidinhydrochloriden (Formamidin, Acetamidin, Benzamidin und  $\alpha$ -Furylamidin) und Malodinitril Derivate der 4-Amino-5-cyanpyrimidine erhalten, z. Tl. über die Aminomethylen-Derivate als Zwischenprodukte. Mit Cyanessigsäureester erhielten sie in Gegenwart von Natriumäthylat ebenfalls die Aminomethylen-Verbindungen, mit Malonester die 4.6-Dihydroxy-pyrimidine.

Im Prinzip gelingt die Formylierung CH-acider Verbindungen mit Ameisensäure und deren Derivaten<sup>13)</sup>. Darüber hinaus haben sich als besonders geeignet die Addukte aus Dimethylformamid und Säurehalogeniden<sup>14)</sup> sowie die Dimethylformamidacetale<sup>14-18)</sup> und das Bis-dimethylamino-methoxy-methan (Aminalester)<sup>19)</sup> erwiesen. Um einen Einblick in die Formylierungsfähigkeit zahlreicher Formylierungsmittel zu erhalten, untersuchten wir in der vorliegenden Arbeit in Erweiterung unserer früheren Untersuchungen<sup>14)</sup> vergleichend die Formylierungsfähigkeit von Formamidin, *N,N,N'*-alkyl-, *N,N'*-aryl-, *N,N*-dimethyl-*N'*-aryl-substituierter Formamide — bei letzteren speziell auch den Einfluß der Substituenten im Aromaten —, Orthoameisensäureester, Dimethylformamid-diäthylacetal (Amidacetal) und Bis-dimethylamino-methoxy-methan (Aminalester). Als Formylierung wollen wir nicht nur die Einführung einer CHO-Gruppe, sondern auch die einer CHNR<sub>2</sub>-, CHNHR- und CHOR-Gruppe bezeichnen.

Über die Synthese des *N,N,N'*-Trimethyl-formamidins<sup>20,21)</sup> sowie des Bis-dimethylamino-methoxy-methans (Aminalester)<sup>20,21)</sup> aus Dimethylformamid/Dimethylsulfat<sup>22)</sup> hatten wir bereits in einer vorläufigen Mitteilung berichtet; die ausführliche Beschreibung erfolgt in einer unserer nächsten Mitteilungen.

Die noch nicht bekannten Verbindungen *N,N*-Dimethyl-*N'*-[*p*-nitro-phenyl]-formamidin, *N,N*-Dimethyl-*N'*-[*p*- bzw. *m*-methoxy-phenyl]-formamidin und *N,N'*-Bis-dimethylaminomethylen-*p*-phenylendiamin synthetisierten wir aus den entsprechenden Aminen und Dimethylformamid/Phosphoroxchlorid nach der bereits früher beschriebenen Methode<sup>15,23)</sup>.

Als methylenaktive Verbindung setzten wir zunächst Cyanessigsäure-methylester mit verschiedenen Formamidinen um. Bereits bei Raumtemperatur fielen die Aminomethylen-Verbindungen ( $\beta$ -Amino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester) kristallin aus (Tab. 1), z. B.:

<sup>12)</sup> G. W. KENNER, B. LYTHGOE, A. R. TODD und A. TOPHAM, J. chem. Soc. [London] 1943, 388.

<sup>13)</sup> Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. VII/1, S. 15, 44, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1954.

<sup>14)</sup> Zusammenfassung s. H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. SIMCHEN, Säureamid-Reaktionen XL, Chem. Ber. 97, 1403 [1964].

<sup>15)</sup> H. BREDERECK und K. BREDERECK, Chem. Ber. 94, 2278 [1961].

<sup>16)</sup> H. MEERWEIN, W. FLORIAN, N. SCHÖN und G. STOPP, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 [1961].

<sup>17)</sup> H. MEERWEIN, P. BORNER, O. FUCHS, H. J. SASSE, H. SCHRODT und J. SPILLE, Chem. Ber. 89, 2060 [1956].

<sup>18)</sup> H. GOLD, Angew. Chem. 72, 956 [1960].

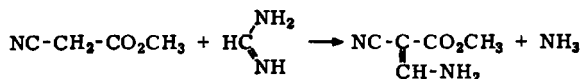
<sup>19)</sup> H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. SIMCHEN, Chem. Ber. 96, 1350 [1963].

<sup>20)</sup> H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. SIMCHEN, Angew. Chem. 74, 353 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. 1, 331 [1962].

<sup>21)</sup> G. SIMCHEN, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1962.

<sup>22)</sup> H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. SIMCHEN, Chem. Ber. 96, 1350 [1963].

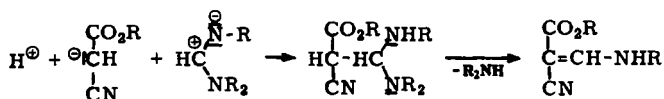
<sup>23)</sup> H. BREDERECK, R. GOMPPER, K. KLEMM und H. REMPFER, Chem. Ber. 92, 837 [1959].



Tab. 1.  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester aus Cyanessigsäure-methylester und Formamidinen bei Raumtemperatur (20°)

-N,N-dimethylformamidin	- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester	Reakt.-Zeit	Ausb. (%)	Schmp.
N'-Methyl-	$\beta$ -Methylamino-	30 Min.	50	118—120°
N'-Phenyl-	$\beta$ -Anilino-	30 Min.	79	178°
N'-[p-Nitro-phenyl]-	$\beta$ -p-Nitranilino-	30 Min.	88	220°
N'-[p-Methoxy-phenyl]-	$\beta$ -p-Anisidino-	30 Min.	64	152°
N'-[m-Methoxy-phenyl]-	$\beta$ -m-Anisidino-	30 Min.	75	149°
N'-p-Tolyl-	$\beta$ -p-Toluidino-	30 Min.	69	155°
N'-n-Butyl-	$\beta$ -n-Butylamino-	60 Min.	41	64—66°
N'-Cyclohexyl-	$\beta$ -Cyclohexylamino-	6 Stdn.	48	96°
N'- $\alpha$ -Naphthyl-	$\beta$ -[ $\alpha$ -Naphthylamino]-	12 Stdn.	46	184°
Formamidin	$\beta$ -Amino-	7 Tage	88	125°
N,N'-Diphenyl-formamidin	$\beta$ -Anilino-	48 Stdn.	57	172°
N,N'-Di- $\beta$ -naphthyl-formamidin	$\beta$ -[ $\beta$ -Naphthylamino]-	10 Min. (Rückfluß)	74	176—178°
N,N'-Bis-dimethylamino-methylen-p-phenylendiamin	N,N'-Bis-[ $\beta$ -methoxy-carbonyl- $\beta$ -cyan-vinyl]-p-phenylendiamin	30 Min.	89	298° (Zers.)

Den Reaktionsablauf formulieren wir am Beispiel eines trisubstituierten Amidins wie folgt:



Es ist jedoch auch denkbar, daß ein Proton aus dem Cyanessigsäureester sich an die  $\text{NR}_2$ -Gruppe des Amidins addiert und dann in einer nucleophilen Substitutionsreaktion ein Austausch der  $\text{R}_2\text{NH}$ -Gruppe gegen die  $\text{NC-CH-CO}_2\text{R}$ -Gruppe erfolgt.

Bei den N'-aryl-substituierten Formamidinen ist durch den elektronenabziehenden Einfluß des Aromaten die Umsetzung gegenüber den alkyl-substituierten Formamidinen begünstigt. Dieser Einfluß wird durch elektronenabziehende Substituenten in p-Stellung ( $\text{NO}_2$ -Gruppe) noch verstärkt und durch elektronenliefernde Substituenten ( $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe) vermindert. Eine  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe in m-Stellung hat keinen Einfluß auf die Ausbeute, die etwa der des nichtsubstituierten Phenylamidins entspricht (s. Tab. 1).

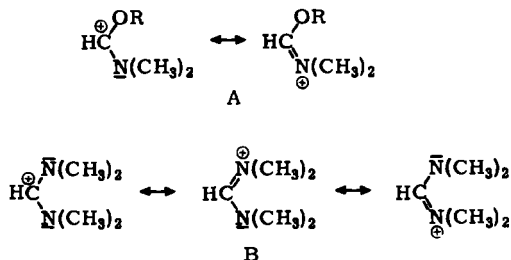
Bei der Zugabe von Säuren (Essigsäure, Salzsäure) beobachteten wir eine Ausbeuteverminderung, durch organische Basen (Trimethylamin) wird die Reaktion nicht beeinflusst.





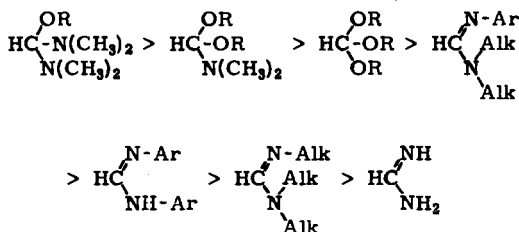
Die Versuche zeigen, daß der Aminalester reaktionsfähiger als das Amidacetal ist. Der Unterschied ist besonders deutlich bei den Umsetzungen mit den nur schwach methylenaktiven Verbindungen Aceton und Methyläthylketon.

Bei einem Vergleich von Orthoester, Amidacetal und Aminalester sollte man wegen der größeren Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber dem Stickstoff eine in dieser Reihenfolge abnehmende Reaktionsfähigkeit erwarten. Nun hat man durch Leitfähigkeitsmessungen an Säureamidacetalen, Harnstoffacetalen und Lactamacetalen die Ionisationsfähigkeit dieser Verbindungen direkt nachweisen können<sup>16)</sup>. Von den beiden, aus Amidacetal und Aminalester durch Abspaltung eines RO-Anions verbleibenden Kationen A und B erfährt das symmetrisch gebaute Kation B eine größere Stabilisierung als A. Dies bedeutet aber eine größere Reaktionsfähigkeit des Aminalesters.



Für die Abspaltung eines Alkoholat-Anions spricht auch die Isolierung eines verhältnismäßig großen Anteils von Mesityloxyd bei der Umsetzung des Amidacetals und Aminalesters mit Aceton (s. Beschreibung der Versuche). Das Mesityloxyd dürfte durch eine Art Claisen-Kondensation unter dem katalytischen Einfluß des Alkoholat-Anions aus Aceton entstanden sein.

Abschließend führt der Vergleich der bei der Umsetzung der verschiedenen Formylierungsmittel mit Cyanessigsäure-methylester erhaltenen Ausbeuten hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit zu folgender Reihenfolge:



### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *N,N*-Dimethyl-*N'*-[*p*-nitro-phenyl]-formamidin: Zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 18.2 g (0.25 Mol) *Dimethylformamid* in 50 ccm absol. Benzol läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren eine Lösung von 22.8 g (0.15 Mol) frisch dest. *Phosphoroxchlorid* in 40 ccm absol. Benzol tropfen, rührt danach 2 Stdn. bei Raumtemperatur — durch kräftiges Rühren wird das abgeschiedene Öl suspendiert — und läßt die Lösung von 20.7 g (0.15 Mol) *p*-Nitranilin in 50 ccm *Dimethylformamid* zutropfen. Die entstandenen Kristalle werden mit wenig Benzol aufgeschlämmt, abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 25.4 g (74%) *Hydrochlorid*, farblose Nadeln, Schmp. 265° (Zers.).

$C_9H_{12}N_3O_2Cl$  (229.7) Ber. C 47.07 H 5.28 N 18.30 Gef. C 46.65 H 5.36 N 18.27

Zu der Lösung von 4.58 g (0.020 Mol) des *Hydrochlorids* in 50 ccm Wasser gibt man Eis und danach 2*n* NaOH bis zur alkalischen Reaktion. Die Kristalle werden abgesaugt und mit viel kaltem Wasser gewaschen. Ausb. 3.8 g (98% d. Th.). Nach vorsichtigem Umkristallisieren aus Wasser/Äthanol (5:3) Ausb. 2.7 g (70%) gelbe Blättchen, Schmp. 80—82°.

$C_9H_{11}N_3O_2$  (193.2) Ber. C 55.95 H 5.75 N 21.71 Gef. C 55.99 H 5.57 N 22.04

2. *N,N*-Dimethyl-*N'*-[*m*-methoxy-phenyl]-formamidin: Aus 18.2 g (0.25 Mol) *Dimethylformamid* in 50 ccm absol. Benzol, 22.8 g (0.15 Mol) *Phosphoroxchlorid* in 40 ccm absol. Benzol und 14.8 g (0.12 Mol) *p*-Anisidin in 50 ccm absol. *Dimethylformamid*, wie vorstehend beschrieben. Ausb. 21.8 g (85%) *Hydrochlorid*, farblose Nadeln, Schmp. 214—215°, die aus wenig absol. Äthanol umkristallisiert werden.

$C_{10}H_{15}N_2OCl$  (214.6) Ber. C 55.97 H 6.58 Cl 16.54 Gef. C 55.67 H 7.14 Cl 16.64

Man löst das *Hydrochlorid* im Schütteltrichter in möglichst wenig Wasser, überschichtet mit Benzol, macht mit 2*n* NaOH unter dauerndem Schütteln alkalisch, trennt die benzol. Schicht ab, extrahiert die wäßr. Phase zweimal mit Benzol, trocknet die vereinigten Benzol-extrakte über Natriumsulfat, destilliert das Benzol ab und fraktioniert den Rückstand über eine Kolonne; gelbliches Öl, Sdp.<sub>12</sub> 161—162°,  $n_D^{20}$  1.5900.

3. *N,N*-Dimethyl-*N'*-[*m*-methoxy-phenyl]-formamidin: Aus 18.2 g (0.25 Mol) *Dimethylformamid* in 50 ccm absol. Benzol, 22.8 g (0.15 Mol) *Phosphoroxchlorid* in 40 ccm absol. Benzol und 14.8 g (0.12 Mol) *m*-Anisidin in 50 ccm absol. Benzol, wie unter 1. beschrieben. Die obere benzolische Schicht wird abgossen, die untere mit Benzol gewaschen und in wenig Wasser gelöst. Ohne das *Hydrochlorid* zu isolieren, wird das *Formamidin*, wie vorstehend beschrieben, freigesetzt. Ausb. 16.5 g (78%) gelbliches Öl, Sdp.<sub>12</sub> 164°,  $n_D^{20}$  1.5918.

$C_{10}H_{14}N_2O$  (178.2) Ber. C 67.38 H 7.92 N 15.72 Gef. C 67.57 H 7.80 N 15.69

4. *N,N'*-Bis-dimethylaminomethylen-*p*-phenylendiamin: Aus 36.4 g (0.50 Mol) *Dimethylformamid* in 100 ccm absol. Benzol, 38.2 g (0.25 Mol) *Phosphoroxchlorid* in 80 ccm absol. Benzol und 10.8 g (0.10 Mol) *p*-Phenylendiamin in 100 ccm *Dimethylformamid*, wie unter 1. beschrieben. Die erhaltenen Kristalle (Schmp. 200—210° unter Gasentwicklung und Verfärbung) konnten wir aus keinem üblichen Lösungsmittel umkristallisieren. Sie wurden in Chloroform aufgeschlämmt. Nach 2stdg. Einleiten von trockenem Ammoniak unter Rühren und Kühlen werden die ausgefallenen anorganischen Salze abgesaugt, aus dem Filtrat wird das Chloroform abdestilliert; die zurückbleibenden Kristalle (7.1 g = 32%) zeigen, aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert, den Schmp. 121°, gelblich braune Nadeln.

$C_{12}H_{18}N_4$  (218.3) Ber. C 66.02 H 8.31 Gef. C 66.08 H 8.19

#### *β*-Amino-*α*-cyan-acrylsäure-methylester

*Allgemeines:* Die Reaktionspartner werden bei Raumtemperatur gemischt, wobei die Reaktionsprodukte meist schon in sehr reiner Form kristallin ausfallen.

5.  $\beta$ -Methylamino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester: Aus 1.98 g (20 mMol) Cyanessigsäure-methylester und 1.72 g (10 mMol) *N.N.N'*-Trimethyl-formamidin (die Reaktion erfolgt unter starker Erwärmung) nach 30 Min. Ausb. 1.4 g (50%), Schmp. 118–120°; aus Isopropylalkohol farblose Nadeln, Schmp. 120°.

$C_6H_8N_2O_2$  (140.1) Ber. C 51.42 H 5.75 N 19.99 Gef. C 51.59 H 5.67 N 20.34

6.  $\beta$ -Anilino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester

a) Aus 1.48 g (10 mMol) *N.N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidin<sup>19)</sup> und 1.0 g (10 mMol) Cyanessigsäure-methylester nach 30 Min. Ausb. 1.6 g (79%); aus Methanol farblose Nadeln, Schmp. 178° (Lit.<sup>24)</sup>: 175°).

b) Die Lösung von 3.44 g (20 mMol) *N.N'*-Diphenyl-formamidin<sup>25)</sup> und 1.98 g (20 mMol) Cyanessigsäure-methylester in 40 ccm Aceton läßt man 48 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, engt auf die Hälfte ein und saugt die Kristalle ab. Ausb. 2.3 g (57%), Schmp. 172°; aus Methanol farblose Nadeln, Schmp. und Misch-Schmp. 178°.

7.  $\beta$ -*p*-Nitranilino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester: Aus 1.15 g (6.0 mMol) *N.N*-Dimethyl-*N'*-[*p*-nitro-phenyl]-formamidin und 10 g (100 mMol) Cyanessigsäure-methylester nach 30 Min. Ausb. 1.3 g (88%), Schmp. 220°; aus Dioxan fast farblose Nadeln, Schmp. 224°.

$C_{11}H_9N_3O_4$  (247.2) Ber. C 53.44 H 3.67 Gef. C 53.29 H 3.64

8.  $\beta$ -*p*-Anisidino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester: Aus 1.78 g (10 mMol) *N.N*-Dimethyl-*N'*-[*p*-methoxy-phenyl]-formamidin und 4.95 g (50 mMol) Cyanessigsäure-methylester nach 30 Min. Ausb. 1.5 g (64%), Schmp. 152°; aus Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 152°.

$C_{12}H_{12}N_2O_3$  (232.2) Ber. C 62.06 H 5.21 N 12.06 Gef. C 61.72 H 5.12 N 11.98

9.  $\beta$ -*m*-Anisidino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester: Aus 3.7 g (20 mMol) *N.N*-Dimethyl-*N'*-[*m*-methoxy-phenyl]-formamidin und 10 g (100 mMol) Cyanessigsäure-methylester nach 30 Min. Ausb. 3.5 g (75%); aus Äthanol gelblich-grünliche Nadeln, Schmp. 149°.

$C_{12}H_{12}N_2O_3$  (232.2) Ber. C 62.06 H 5.21 N 12.06 Gef. C 62.15 H 5.24 N 11.98

10.  $\beta$ -*p*-Toluidino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester: Aus 3.24 g (20 mMol) *N.N*-Dimethyl-*N'*-*p*-tolyl-formamidin<sup>19)</sup> und 1.98 g (20 mMol) Cyanessigsäure-methylester nach 30 Min. Ausb. 3.0 g (69%); aus Methanol Schmp. 155°.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$  (216.2) Ber. C 66.65 H 5.59 N 12.96 Gef. C 66.72 H 5.46 N 13.42

11.  $\beta$ -*n*-Butylamino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester: Aus 2.56 g (20 mMol) *N.N*-Dimethyl-*N'*-*n*-butyl-formamidin<sup>19)</sup> und 1.98 g (20 mMol) Cyanessigsäure-methylester nach 60 Min. Ausb. 1.5 g (41%); aus tiefsiedendem Petroläther Schmp. 64–66°.

$C_9H_{14}N_2O_2$  (182.2) Ber. C 59.32 H 7.74 N 15.37 Gef. C 58.95 H 7.71 N 15.46

12.  $\beta$ -Cyclohexylamino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester: Aus 1.54 g (10 mMol) *N.N*-Dimethyl-*N'*-cyclohexyl-formamidin<sup>19)</sup> und 1.0 g (10 mMol) Cyanessigsäure-methylester nach 6 Stdn. Ausb. 1.0 g (48%), Schmp. 96°; aus hochsiedendem Petroläther gelbliche Nadeln oder Blättchen, Schmp. 98–100°.

$C_{11}H_{16}N_2O_2$  (208.2) Ber. C 63.44 H 7.74 N 13.45 Gef. C 63.28 H 7.72 N 13.29

13.  $\beta$ -[ $\alpha$ -Naphthylamino]- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester: Aus 3.96 g (20 mMol) *N.N*-Dimethyl-*N'*- $\alpha$ -naphthyl-formamidin<sup>19)</sup> und 1.98 g (20 mMol) Cyanessigsäure-methylester nach 12 Stdn. Ausb. 2.35 g (46%), Schmp. 184°; aus Isopropylalkohol farblose Nadeln, Schmp. 187°.

$C_{15}H_{12}N_2O_2$  (252.2) Ber. C 71.42 H 4.80 N 11.11 Gef. C 71.88 H 4.77 N 11.24

<sup>24)</sup> DE BELLEMONT, Bull. Soc. chim. France [3] 25, 45 [1901].

<sup>25)</sup> H. G. MANDEL und A. J. HILL, J. Amer. chem. Soc. 76, 3978 [1954].



14.  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester: Zu 5.2 g (50 mMol) *Formamidinacetat* und 4.95 g (50 mMol) *Cyanessigsäure-methylester* in 100 ccm absol. Äthanol läßt man 1.15 g (50 mg-Atom *Natrium* in 50 ccm absol. Äthanol unter starkem Rühren tropfen. Nach 7 tägigem Rühren bei Raumtemp. wird i. Vak. eingeeengt (Rotationsverdampfer), und die ausfallenden Kristalle werden aus wenig Wasser in Gegenwart von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 5.55 g (88%) gelbliche Nadeln, Schmp. 125° (Lit.<sup>26</sup>): 128°).

15. *N,N'*-Bis- $[\beta$ -methoxycarbonyl- $\beta$ -cyan-vinyl]-*p*-phenylendiamin: Aus 1.09 g (5.0 mMol) *N,N'*-Bis-dimethylaminomethylen-*p*-phenylendiamin in 10 ccm Methanol und 10 g (100 mMol) *Cyanessigsäure-methylester* nach 30 Min. Ausb. 1.45 g (89%); aus Cyanessigeste gelbe Nadeln, Schmp. 298° (Zers.).

$C_{16}H_{14}N_4O_4$  (326.3) Ber. C 58.89 H 4.32 N 17.17 Gef. C 58.79 H 4.65 N 16.58

16.  $\beta$ - $[\beta$ -Naphthylamino]- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester: Aus 0.74 g (2.5 mMol) *N,N'*-Di- $\beta$ -naphthyl-formamidin<sup>10</sup> und 4.95 g (50 mMol) *Cyanessigsäure-methylester* nach 10 Min. Erhitzen unter Rückfluß. Ausb. 0.50 g (75%); aus Methanol farblose Nadeln, Schmp. 176 bis 178°.

$C_{15}H_{12}N_2O_2$  (252.3) Ber. C 71.42 H 4.80 N 11.11 Gef. C 70.93 H 4.78 N 11.16

17.  $\beta$ -Anilino- $\alpha$ -cyan-acrylnitril: Aus 1.48 g (10 mMol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidin und 0.66 g (10 mMol) *Malonsäuredinitril* in 20 ccm Äthanol nach 30 Min. Ausb. 1.5 g (89%); aus Methanol farblose Nadeln, Schmp. 248–250° (Zers.) (Lit.<sup>27</sup>): 245°.

18.  $\beta$ -Anilino- $\alpha$ -phenyl-acrylnitril: 7.5 g (50 mMol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidin und 30 ccm *Benzylcyanid* werden 18 Stdn. auf 160° erhitzt und die nicht umgesetzten Ausgangsprodukte danach i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert zu einer harten Masse, Ausb. 6.9 g (62%); aus tiefsiedendem Petroläther fast farblose Nadeln, Ausb. 3.3 g (30%), Schmp. 159–160° (Lit.<sup>10</sup>): 155°.

19. 1-Dimethylamino-2-nitro-äthylen: 1.47 g (100 mMol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidin und 50 ccm *Nitromethan* werden 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das überschüss. Nitromethan wird i. Vak. abdestilliert, der ölige Rückstand kristallisiert allmählich. Ausb. 3.1 g (27%), Schmp. 90–98°; aus Butanol glitzernde Kristallblättchen, Schmp. 102–104° (Lit.<sup>15</sup>): 104°.

20. 2,4-Dinitro- $\omega$ -dimethylamino-styrol: 7.35 g (50 mMol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidin und 4.6 g (25 mMol) 2,4-Dinitro-toluol werden 9 Stdn. auf 130–140° erhitzt. Aus dem öligen Reaktionsgemisch scheiden sich allmählich Nadeln ab. Ausb. 1.25 g (21%), Schmp. 161–165°; aus Dioxan/Wasser purpurrote Nadeln, Schmp. und Misch-Schmp. mit der nach 1.c.<sup>15</sup> dargestellten Substanz 170–172° (Lit.<sup>15</sup>): 170–171°).

21. 1-Anilino-2-benzoyl-äthylen: Zu 24 g (200 mMol) *Acetophenon* läßt man langsam bei 202° (Siedetemp.) unter Rühren 7.4 g (50 mMol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidin in 25 ccm *Acetophenon* tropfen, erhitzt 12 Stdn. unter Rückfluß, destilliert die überschüss. Ausgangsprodukte i. Vak. ab und kristallisiert den fest gewordenen Rückstand aus hochsiedendem Petroläther in Gegenwart von Aktivkohle um. Ausb. 2.8 g (26%) hellbraune Nadeln, Schmp. 139° (Lit.<sup>28</sup>): 140–141°.

22.  $\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylester

a) 1.47 g (10 mMol) *Dimethylformamid-diäthylacetal* und 1.0 g (10 mMol) *Cyanessigsäure-methylester* werden bei Raumtemperatur gemischt; unter Erwärmung tritt Gelbfärbung

<sup>26</sup> DE BELLEMONT, Bull. Soc. chim. France [3] 25, 40 [1901].

<sup>27</sup> C. C. PRICE und V. BOEKELHEIDE, J. Amer. chem. Soc. 68, 1246 [1946].

<sup>28</sup> L. CLAISEN und L. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 2191 [1887].

ein. Nach 30 Min. Ausb. 1.3 g (84%), Schmp. 97–100°; aus wenig Äthanol derbe, farblose Kristalle, Schmp. 100–102°.

$C_7H_{10}N_2O_2$  (154.2) Ber. C 54.54 H 6.54 N 18.17 Gef. C 54.35 H 6.37 N 18.39

b) Beim Mischen von 1.32 g (10 mMol) *Bis-dimethylamino-methoxy-methan* (s. oben) und 1.00 g (10 mMol) *Cyanessigsäure-methylester* bei Raumtemperatur tritt heftige Reaktion unter sehr starker Erwärmung ein. Nach 30 Min. Ausb. 1.37 g (89%), Schmp. 97–99°; aus wenig Äthanol Schmp. und Misch-Schmp. 100–102°.

### 23. 1-Dimethylamino-2-benzoyl-äthylen

a) Zu 6.0 g (50 mMol) *Acetophenon* in 50 ccm absol. Äthanol läßt man bei 80° unter Rühren langsam 8.85 g (60 mMol) *Dimethylformamid-diäthylacetal* in 30 ccm absol. Äthanol tropfen, erhitzt danach 6 Stdn. unter Rückfluß, destilliert den Alkohol ab und danach die überschüss. Ausgangsprodukte i. Vak. Ausb. 6.3 g (72%), Schmp. 85°; aus hochsiedendem Petroläther gelbliche Nadeln, Schmp. 90° (Lit.<sup>16</sup>): 90°).

b) Aus 6.0 g (50 mMol) *Acetophenon* in 50 ccm absol. Äthanol und 8.0 g (60 mMol) *Bis-dimethylamino-methoxy-methan*, wie vorstehend beschrieben. Ausb. 6.7 g (76%), Schmp. 85°; aus hochsiedendem Petroläther gelbliche Nadeln, Schmp. und Misch-Schmp. 90°.

### 24. Umsetzung von Methyläthylketon mit Dimethylformamid-diäthylacetal (a) und Bis-dimethylamino-methoxy-methan (b)

a) Aus 7.35 g (50 mMol) *Dimethylformamid-diäthylacetal* in 50 ccm absol. *Methyl-äthylketon*, wie unter 23. beschrieben. Ausb. 1.4 g *Äthyl-[\beta-dimethylamino-vinyl]-keton* und *Methyl-[\alpha-methyl-\beta-dimethylamino-vinyl]-keton* (azeotropes Gemisch) als hellgelbes Öl, Sdp.<sub>11</sub> 118°.

b) Aus 6.6 g (50 mMol) *Bis-dimethylamino-methoxy-methan* in 50 ccm absol. *Methyl-äthylketon*, wie vorstehend beschrieben, Ausb. 2.7 g, Sdp.<sub>11</sub> 118°.

In der Lösung von 1.27 g (10 mMol) des bei Sdp.<sub>11</sub> 118° destillierten Öles in 25 ccm absol. Äthanol schlämmt man unter kräftigem Rühren 1.21 g (10 mMol) *Guanidincarbonat* auf, erhitzt zum Sieden unter Rückfluß, läßt langsam die Lösung von 0.46 g (20 mg-Atom) *Natrium* in 25 ccm absol. Äthanol zutropfen, erhitzt 8 Stdn. unter Rückfluß, filtriert aus der heißen Lösung das ausgefallene Natriumcarbonat ab und destilliert aus dem Filtrat den Alkohol ab. Der kristalline Rückstand wird aus wenig Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.70 g (57%) *2-Amino-4.5-dimethyl-pyrimidin*, Schmp. 216–217° (Lit.<sup>29</sup>): 216–217°).

Nach Einengen der Mutterlauge erhält man eine zweite Kristallfraktion, Ausb. 0.22 g (18%) *2-Amino-4-äthyl-pyrimidin*, Schmp. 140° (Lit.<sup>30</sup>): 139–141°).

### 25. 1-Dimethylamino-buten-(1)-on-(3)

a) Zu 30 ccm absol. *Aceton* läßt man bei Siedetemp. (60°) unter Rühren langsam 7.35 g (50 mMol) *Dimethylformamid-diäthylacetal* in 30 ccm absol. *Aceton* tropfen, erhitzt 12 Stdn. unter Rückfluß, destilliert das überschüss. *Aceton* ab und fraktioniert den Rückstand i. Vak. Ausb. 2.25 g *Mesityloxyd*, Sdp.<sub>11</sub> 41–45°, danach 1.6 g (29%) *1-Dimethylamino-buten-(1)-on-(3)* als gelbliches Öl, Sdp.<sub>11</sub> 122°,  $n_D^{20}$  1.5568 (Lit.<sup>31</sup>): Sdp.<sub>20</sub> 131–133°,  $n_D^{20}$  1.5562).

b) Aus 30 ccm absol. *Aceton* und 6.6 g (50 mMol) *Bis-dimethylamino-methoxy-methan*, wie unter a) beschrieben, Ausb. 2.0 g *Mesityloxyd*, Sdp.<sub>11</sub> 41–45°, danach 3.0 g (53%) gelbliches Öl, Sdp.<sub>11</sub> 122°,  $n_D^{20}$  1.5566.

<sup>29</sup> E. BENARY, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2601 (bes. 2604) [1930].

<sup>30</sup> W. T. CALDWELL und W. M. ZIEGLER, J. Amer. chem. Soc. 58, 287 [1936].

<sup>31</sup> N. K. KOCHETKOV, Izvest Akad. Nauk SSSR Otdel. Khim. Nauk 1953, 991–5, C. A. 49, 2308 [1955].