

Dieter Martin, Karl-Heinz Schwarz, Sabine Rackow, Peter Reich* und Egon Gründemann

Cyansäureester, IX¹⁾

Struktur und Reaktivität von 2-Amino-2-aryloxy-1.1-dicyan-äthylenen und 2-Amino-2-aryloxy-1-äthoxycarbonyl-1-cyan-äthylenen

Aus dem Institut für Organische Chemie und der Arbeitsgruppe für Physikalische Methoden der Analytischen Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, Berlin-Adlershof

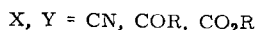
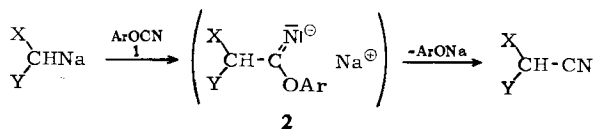
(Eingegangen am 31. Januar 1966)



Triäthylamin wirkt als spezifischer Katalysator bei der Addition von Nucleophilen an Cyansäureester. In Gegenwart von Alkoholen entstehen Kohlensäurediester-imide (5) und Cyanursäure-diarylester-alkylester (6). Mit Malodinitril und Cyanessigsäure-äthylester werden 2-Amino-2-aryloxy(alkoxy)-1.1-dicyan-äthylene bzw. 2-Amino-2-aryloxy(alkoxy)-1-äthoxycarbonyl-1-cyan-äthylene (8 ↔ 9 bzw. 10) gebildet. Physikalische Untersuchungen ergeben für diese Verbindungen die Elektronenstruktur eines Resonanzhybrids mit vorwiegender Beteiligung zwitterionischer Grenzstrukturen. Eine chemische Reaktivität ist nur bei Umsetzungen zu beobachten, die das Mesomerie-system intakt lassen, wie z. B. beim Austausch der Aryloxy- gegen Hydroxy- und Aminogruppen.



Cyansäureester (1) übertragen ihre Nitrilgruppe auf die Alkali- oder Magnesiumsalze CH-acider Verbindungen^{2,3)}. In keinem Falle waren dabei die Imidsäureester-Salze 2 isolierbar, die als Primärstufen der Reaktion formuliert werden können. Sie zerfallen sofort unter Phenolat-Abspaltung und Regenerierung der Nitrilgruppe⁴⁾.



Verwendet man Triäthylamin als Hilfsbase, so bleibt die Reaktion zunächst auf der Stufe des 1:1-Adduktes stehen^{2,3)}. Triäthylamin wirkt bei den Umsetzungen der Cyansäureester häufig als spezifischer Katalysator. Wir vermuten, daß sich dabei ein

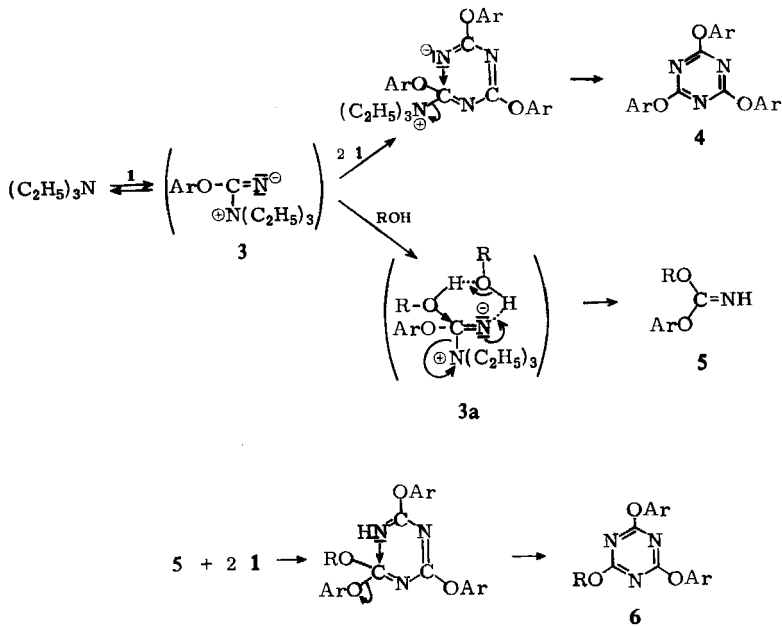
1) VIII. Mittel.: D. Martin und A. Weise, Chem. Ber. 99, 976 (1966).

2) D. Martin und S. Rackow, Chem. Ber. 98, 3662 (1965).

3) E. Grigat, R. Pütter und E. Mühlbauer, Chem. Ber. 98, 3777 (1965).

4) Deutung des Reaktionsablaufes siehe l. c. 2).

Katalysatorkomplex **3** bildet ^{4a}). In Abwesenheit von anderen Reaktionspartnern addiert **3** weiteren Cyansäureester unter Cyclisierung zum Cyanursäureester (**4**)^{5, 6}. Verbindungen, deren Nucleophilie für eine direkte Addition an **1** nicht ausreicht, reagieren glatt mit dem „aktivierten Arylcyanat“ **3**. Während sich z. B. Alkohole selbst nicht an **1** anlagern⁷), ist anzunehmen, daß **3** den Alkohol im Übergangszustand (möglicherweise **3a**) für eine Addition zu aktivieren vermag. Unter Verdrängung der Hilfsbase Triäthylamin entsteht Kohlensäure-arylester-alkylester-imid (**5**). Da **5** selbst reaktionsfähig genug ist, addiert es in einer Nebenreaktion weiteres Arylcyanat (**1**) zum Cyanursäure-diarylester-alkylester (**6**).



Dem gleichen mechanistischen Prinzip dürfte die Umsetzung von **1** mit CH-Aciden in Gegenwart von Triäthylamin gehorchen. Wegen der höheren Acidität der CH-aciden Verbindungen wird hier aber der Alternativmechanismus, der im Protonentzug aus der CH-aciden Verbindung durch Triäthylamin besteht, stärker zum Zuge kommen oder sogar vorherrschen. Die Addition vollzieht sich glatt bereits bei -5° und liefert die 1:1-Addukte der Cyansäureester an die CH-aciden Verbindungen in durchschnittlich 80% Ausbeute. Unter den angegebenen Bedingungen war eine Umsetzung aber nur mit solchen CH-Aciden zu erreichen, die mindestens eine CN-Gruppe tragen. Benzoylessigester, Acetylaceton und Malonsäure-diäthylester lieferten dunkel-

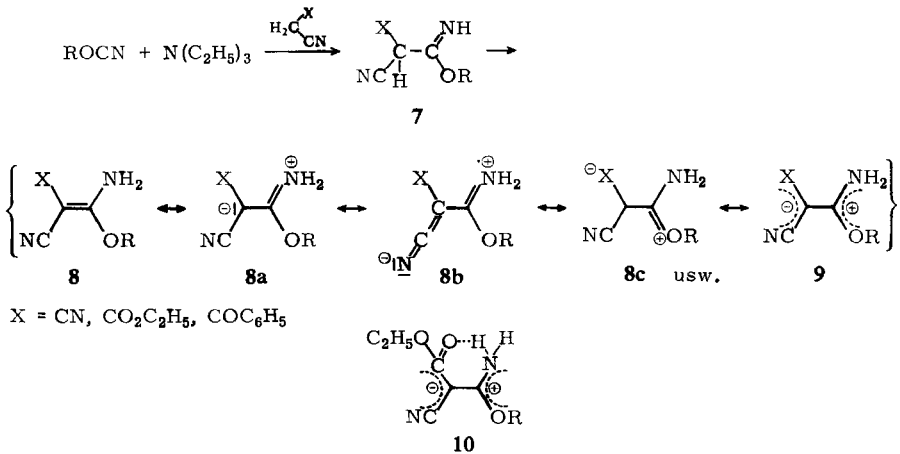
^{4a}) Additionen von tert. Aminen an Nitrile wurden von *M. Pestemer* und *D. Lauerer* (Angew. Chem. **72**, 612 (1960)) nachgewiesen und zur Deutung der Reaktionsbeschleunigungen bei nucleophilen Additionen benutzt.

⁵) *D. Martin*, Chem. Ber. **97**, 2689 (1964).

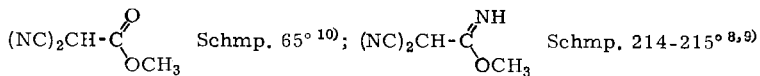
⁶) *E. Grigat* und *R. Pütter*, Chem. Ber. **97**, 3012 (1964).

⁷) *E. Grigat* und *R. Pütter*, Chem. Ber. **97**, 3018 (1964).

braune (nicht näher untersuchte) Öle. Den im ersten Reaktionsschritt gebildeten 1:1-Addukten ordnet *Grigat*³⁾ die Struktur von Imidsäureestern **7** zu. Diese Struktur ist nach unseren Untersuchungen nicht zutreffend. In **7** liegt ein acides CH-Proton und eine basische Iminofunktion vor, die unter gegenseitiger „Neutralisation“ in die tautomere Äthylenstruktur **8** übergehen. Wegen der elektronenanziehenden Nitril-, Äthoxycarbonyl- und Phenacylgruppen und der elektronenliefernden Amino- und Aryloxy(Alkoxy)-Gruppen kommt aber der Form **8** nur die Bedeutung einer Grenzstruktur zu. Die induzierte positive und negative Ladung in **8a–8c** hat ausgezeichnete Delocalisierungsmöglichkeiten. Für die zwitterionische Formulierung **9** kann daher ein hoher Beitrag am Grundzustand erwartet werden. Die folgenden Befunde sollen diese Überlegungen beweisen.



2-Amino-2-äthoxy-1.1-dicyan-äthylen (**8**, X = CN, R = C₂H₅) erhielt zuerst *Schmidtman*⁸⁾ durch Addition von Äthanol an Tricyanmethan. *Hantzsch* und *Osswald*⁹⁾ formulierten diese Verbindung später als Imidsäure-äthylester **7** (X = CN, R = C₂H₅). Auffallend ist der Vergleich von Dicyanessigsäure-methylester mit der entsprechenden Verbindung, die als Imidsäure-methylester formuliert wurde.



Diese extreme Schmelzpunktdifferenz deutet auf verschiedene Strukturen. 1958 wurde dann auch am Beispiel von 2-Amino-2-äthoxy-1.1-dicyan-äthylen (**8**, X = CN, R = C₂H₅) die Äthylenkonstitution IR-spektroskopisch erkannt¹¹⁾. Auch die durch Addition von CH-Aciden an Trichloracetonitril gebildeten Verbindungen (**8**, CCl₃ statt OR) liegen nicht als Imine, sondern als Enamine vor¹²⁾.

8) *H. Schmidtman*, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 1168 (1896).

9) *A. Hantzsch* und *G. Osswald*, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 641 (1899).

10) *F. Arndt*, *H. Scholz* und *E. Frobel*, Liebigs Ann. Chem. **521**, 95 (1936), und zwar S. 119.

11) *W. J. Middleton* und *V. A. Engelhardt*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2788 (1958).

12) *M. Coenen*, *J. Faust*, *Ch. Ringel* und *R. Mayer*, J. prakt. Chem. [4] **27**, 239 (1965).

A. Physikalische Messungen

NMR-Spektren: Die NMR-Spektren von **8** und **10** (Tab. 1) zeigen die Signale der Methylprotonen im Bereich von $\tau = 8.68-8.80$ in der erwarteten Intensität. Die Methylenprotonen erscheinen als Quadrupletts bei $\tau = 5.70-5.86$ und die Phenylprotonen als Multipletts um $\tau = 2.60$ zentriert. Das für die Struktur **7** zu erwartende Signal des CH-Protons tritt nicht auf. Dafür erscheinen zwischen $\tau = 1.04-1.46$ die Signale der NH₂-Protonen in der Intensität von annähernd 2. Damit ist die Äthylstruktur **8** sichergestellt. In den Verbindungen vom Typ **10** ist noch die Konfiguration offen: Äthoxycarbonyl- und Aminogruppe können *cis*- oder *trans*-ständig zueinander angeordnet sein. Das Auftreten nur eines A₂B₃-Spektrums für die Äthoxycarbonylgruppe deutet an, daß **10** in einer sterisch einheitlichen Konfiguration vorliegt. Eine Aussage über die Art der Konfiguration läßt erst das IR-Spektrum zu.

Tab. 1. NMR-Daten einiger 2-Amino-2-phenoxy(äthoxy)-1-cyan-äthylene, gemessen in Dimethylsulfoxid-d₆ (in Klammern Intensitäten)

Verbindung 8 ↔ 9 (10)		NH ₂ (vs) ^{a)}	C ₆ H ₅ (m) ^{a)}	CH ₂ (q) ^{a)}	CH ₃ (t)
X	R	τ	τ	τ	τ
CN	C ₂ H ₅	1.46 (1.8)	—	5.74 (2.0)	8.74 (3.0)
CN	C ₆ H ₅	1.28 (1.9)	2.66 (5.0)	—	—
CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1.04 (1.1)	—	5.70 } (3.9)	8.68 } (6.0)
				5.86 }	8.80 }
CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	1.16 (1.9)	2.60 (5.0)	5.80 (1.9)	8.76 (3.0)

a) vs = verbreitertes Singulett, m = Multiplett, q = Quadruplett, t = Triplett.

Die IR-Spektren (Tab. 2) zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem von *Middleton* und *Engelhardt*¹¹⁾ beschriebenen 2-Amino-2-äthoxy-1.1-dicyan-äthylen, dem struktur-analogen 2.2-Diamino-1.1-dicyan-äthylen¹³⁾ und den 2-Amino-2-trichlormethyl-1.1-dicyan-äthylenen¹²⁾.

Tab. 2. IR-Banden (cm⁻¹) einiger 2-Amino-2-phenoxy(äthoxy)-1-cyan-äthylene^{a)}

Verbindung 8 ↔ 9 (10)		$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C\equiv N}$	ν_{NH} ^{b)}
X	R					
CN	C ₂ H ₅	1522	—	1686	2201	3240
(KBr, Nujol)					2226	3348
						3378
CN	C ₆ H ₅	d)	—	1673	2209	3168
(KBr, Nujol)					2229	3210 (Sch) ^{c)}
						3310
CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1530	1655	1685	2210	3148
(KBr)						3295
CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	d)	1645	1677	2209	3182
(KBr, Nujol)			Überlagerung:			3326
COC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	d)	1615 (Sch) ^{c)}	1643	2210	3285
(KBr)						3445

a) Alle angegebenen Banden haben sehr starke Intensität.

b) breit.

c) Sch = Schulter.

d) Überlagerung mit den Phenyl-C=C-Schwingungen.

¹³⁾ D. A. Long und W. O. George, *Spectrochim. Acta* **20**, 1799 (1964).

Die C=C-Valenzschwingung erscheint bei 1522–1530/cm. Diese auffallend niedrige Lage wird der Konjugation mit den Nitrilgruppen^{11,14)} und einem noch ungeklärten Einfluß der Aminogruppen¹³⁾ zugeschrieben. Eine deutliche Verschiebung nach niedrigen Wellenzahlen zeigen auch die Carbonylabsorptionen zwischen 1645 und 1655/cm (zum Vergleich: Estercarbonyl-Absorption 1735/cm). Diese Verschiebung kommt durch Wasserstoffbrückenbindung zur Aminogruppe zustande und ist für eine Chelatisierung charakteristisch¹⁵⁾. Damit geben sich Äthoxycarbonyl- und Aminogruppe als *cis*-ständig zu erkennen (10). Die Banden bei 1643–1686/cm liegen im Erwartungsbereich der $\nu_{C=N}$ -Absorption^{16, 17)} und zeigen damit einen hohen Beitrag der Grenzstrukturen 8a und 8b an. Die Verschiebung der Nitril-Bande nach niederen Wellenzahlen (2201–2229/cm) läßt eindeutig die Konjugation erkennen und schließt die Konstitution 7 aus. Eine unbeeinflusste Nitrilgruppe absorbiert bei 2260¹⁸⁾ bis 2380/cm¹⁹⁾. Als breite Banden treten die NH-Absorptionen zwischen 3148 und 3445/cm auf.

UV-Spektren: Die 2-Amino-2-aryloxy(alkoxy)-1.1-dicyan-äthylene (8 ↔ 9) und 2-Amino-2-aryloxy(alkoxy)-1-äthoxycarbonyl-1-cyan-äthylene (10) gehören ihrer Struktur nach zum Typ der Merocyanine.

Zur Festlegung des „Mesomeriewerkeschwerpunktes“ als Maß der Beteiligung polarer und unpolarer Grenzstrukturen am Grundzustand hat sich bei den Merocyaninen besonders der Solvatochromie-Effekt bewährt^{20,21)}. Dabei wird beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln das Absorptionsspektrum vorwiegend polarer Verbindungen kurzwellig (negative Solvatochromie), das vorwiegend unpolarer Verbindungen langwellig (positive Solvatochromie) verschoben. An diesem Erscheinungsbild der Solvatochromie können aber auch Polarisations- und Dispersionswechselwirkungen mit dem Lösungsmittel²²⁾ und bei protonenhaltigen Lösungsmitteln Wasserstoffbrückenbindungen²³⁾ beteiligt sein. Gewöhnlich hat jedoch die vom Lösungsmittel verursachte Verschiebung des „Mesomeriewerkeschwerpunktes“ den größten Einfluß auf das Absorptionsspektrum.

Aus der Zusammenstellung der UV-Spektren in Tab. 3 ist zu erkennen, daß die Verbindungen 8 ↔ 9 und 10 je ein intensives Absorptionsmaximum besitzen. Dieses wird übereinstimmend beim Übergang vom wenig polaren Dioxan ($DK = 2.2$) zum stärker polaren Acetonitril ($DK = 38.8$) und Wasser ($DK = 81$) kurzwellig verschoben. 8 ($X = C_6H_5CO$, $R = C_6H_5$) zeigt in Dioxan zwei intensive Absorptionsmaxima, die beide in Acetonitril kurzwellig verschoben sind. Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, daß im Grundzustand die zwitterionischen Grenzstrukturen 9 und 10 überwiegen.

¹⁴⁾ C. E. Looney und J. R. Downing, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2840 (1958).

¹⁵⁾ R. Haller, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3175.

¹⁶⁾ N. J. Leonard und J. V. Paukstelis, J. org. Chemistry **28**, 3021 (1963).

¹⁷⁾ M. Grdinić und V. Hahn, J. org. Chemistry **30**, 2381 (1965).

¹⁸⁾ K. Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy, Holden-Day, Inc., San Francisco und Nankodo Company Limited, Tokyo, 1964.

¹⁹⁾ R. A. Carboni, D. D. Coffman und E. G. Howard, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2838 (1958).

²⁰⁾ H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 3. Aufl., S. 337, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1962.

²¹⁾ Chr. Reichardt, Angew. Chem. **77**, 30 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 29 (1965).

²²⁾ S. Dähne, D. Leupold, H.-E. Nikolajewski und R. Radeaglia, Z. Naturforsch. **20b**, 1006 (1965).

²³⁾ R. Gompper, R. R. Schmidt und E. Kutter, Liebigs Ann. Chem. **684**, 37 (1965) und dort zit. Lit.

Tab. 3. UV-Absorptionen einiger 2-Amino-2-aryloxy(äthoxy)-1-cyan-äthylene (λ_{\max} in m μ)

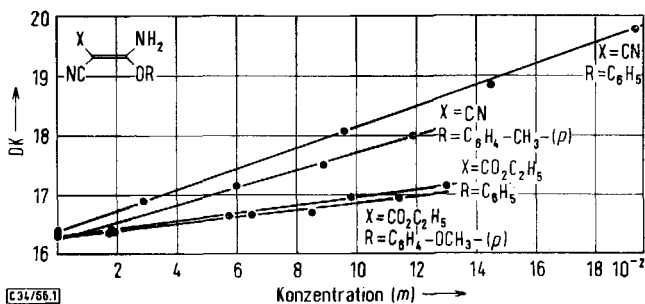
Verbindung 8 \leftrightarrow 9 (10)		Dioxan	Acetonitril	Wasser	Differenz Dioxan-Wasser
X	R	λ_{\max} (log ϵ)	λ_{\max} (log ϵ)	λ_{\max} (log ϵ)	λ_{\max}
CN	C ₂ H ₅	259 (4.28)	255 (4.27)	251 (4.23)	8
CN	C ₆ H ₅	262 (4.28)	259 (4.32)	255 (4.36)	7
CN	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(o)	261 (4.29)	259 (4.35)	256 (4.31)	5
CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	263 (4.28)	260 (4.32)	256 (4.38)	7
CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	267 (4.37)	263 (4.40)	260 (4.42)	7
COC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	303 (4.25)	298 (4.30)	unlöslich	
		234 (4.05)	230 (4.21)		
			207 (4.25)		

Dielektrische Inkremente: Aus dem Dipolmoment organischer Verbindungen kann in geeigneten Fällen der Beteiligungsgrad von Grenzstrukturen unterschiedlicher Polarität am Grundzustand quantitativ bestimmt werden^{23,24}. Voraussetzung ist, daß nur wenige (im Idealfalle zwei) Grenzstrukturen beteiligt sind und daß deren Dipolmomente aus den Gruppenmomenten berechnet werden können. Diese Methode scheidet wegen der Vielzahl von Grenzstrukturen (z. B. 8, 8a–c, 9) im vorliegenden Falle aus. Auch die Bestimmung nach der klassischen Debye-Methode²⁵ entfällt, weil die Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln zu wenig löslich sind.

Bei stark polaren, vorwiegend zwitterionischen Substanzen kann das Dipolmoment aus der Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante (DK) in polaren Lösungsmitteln näherungsweise berechnet werden. Die DK einer solchen Lösung nimmt linear mit der Konzentration des Zwitterions zu. Aus dem dielektrischen Inkrement $\frac{\Delta DK}{\Delta c}$, das die Steigung der Regressionsgeraden wiedergibt, läßt sich nach Gleichung (1) ein Näherungswert für das mittlere Dipolmoment von Zwitterionen berechnen:

$$\mu^2 = k \cdot \frac{\Delta DK^{26}}{\Delta c} \quad \begin{array}{l} \mu = \text{mittleres Dipolmoment, } k = \text{Proportionalitätskonstante,} \\ c = \text{Konzentration} \end{array} \quad (1)$$

Die dielektrischen Inkremente der Verbindungen 8 \leftrightarrow 9 und 10 haben wir in Dioxan/Acetonitril (3:2 Vol.) ($DK = 16.3$) bestimmt. In der Abbild. sind die Meßwerte und in Tab. 4 die berechneten Inkremente und mittleren Dipolmomente zusammengefaßt.



Konzentrationsabhängigkeit der DK -Werte von Lösungen einiger 2-Amino-2-aryloxy-1-cyan-äthylene in Dioxan/Acetonitril (3:2)

²⁴) O. Exner und V. Jehlička, Collect. czechoslov. chem. Commun. 30, 639 (1965).

²⁵) I. c. 20) S. 201.

²⁶) I. c. 20) S. 207.

Tab. 4. Dielektrische Inkremente und Näherungswerte der Dipolmomente einiger 2-Amino-2-aryloxy-1-cyan-äthylene

Verbindung 9 , 10		$\frac{\Delta DK}{\Delta c}$	$\mu^{a)}$
X	R		
CN	C ₆ H ₅	17.5	13.8
CN	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	15.2	12.9
CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	6.5	8.4
CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	5.5	7.8

a) Zur Berechnung von μ nach Gl. (1) wurde $k = 10.9^{27)}$ gesetzt, Angaben in Debye-Einheiten.

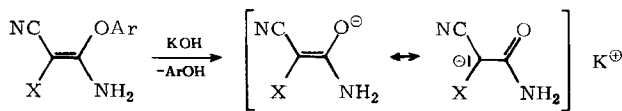
Zum Vergleich haben wir im selben Lösungsmittelgemisch die dielektrischen Inkremente von Phthalsäureanhydrid, *p*-Nitro-phenol und *p*-Nitranilin bestimmt, deren Dipolmomente bekannt waren. Durch graphische Interpolation ($\frac{\Delta DK}{\Delta c}$ gegen μ aufgetragen) wurden die Dipolmomente von **10** bestimmt; sie weisen eine befriedigende Übereinstimmung mit den in Tab. 4 angegebenen Werten auf. Die hohen Werte für die Dipolmomente in Tab. 4 erhärten noch einmal die aus dem Solvatochromieeffekt gewonnenen Ergebnisse der vorwiegenden Beteiligung von polaren Grenzstrukturen (**9** und **10**) am Grundzustand der 2-Amino-2-aryloxy(alkoxy)-1-cyan-äthylene.

B. Reaktionen

Die 2-Amino-2-aryloxy(alkoxy)-1-cyan-äthylene verhalten sich weitestgehend inert gegenüber Reaktionen, bei denen das Mesomerie-system **8** ↔ **9** zerstört wird. Sie sind deshalb beständig gegenüber Säuren, Reduktions- und Oxydationsmitteln. Mit normalen Acylierungsmitteln ließ sich keine Umsetzung erzwingen.

Lediglich **8** (X = CN, R = C₂H₅) zeigt mit Säurechloriden eine ungewöhnliche Reaktion zu *N*-[2-Äthoxy-1.1-dicyan-vinyl]-imidoylchloriden²⁸⁾, und die Aryloxyverbindungen (**8** und **10**) liefern mit einem weiteren Mol Arylcyanat als Acylierungsmittel in Gegenwart von Triäthylamin 2.4-Diaryloxy-5-cyan-pyrimidine²⁹⁾.

Basen reagieren leicht mit **8** oder **10**. Aus den Alkoxyäthylenen **8** (X = CN, R = C₂H₅) wird die Hydroxykomponente unter Bildung von Tricyanmethan eliminiert^{8,9,11)}. Die Aryloxyverbindungen spalten unter den gleichen Bedingungen Phenole ab und liefern Dicyanacetamid (entspr. **11a**) bzw. Cyanmalonsäure-äthylester-amid (entspr. **11b**).



11a: X = CN

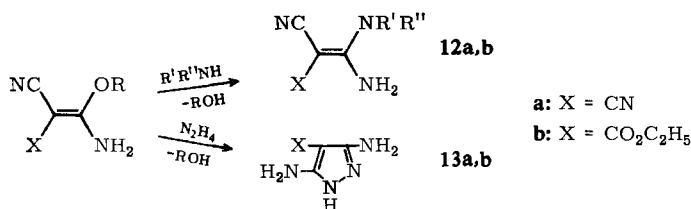
b: X = CO₂C₂H₅

Amine reagieren mit **8** und **10** unter Phenolabspaltung zu 2.2-Diamino-1-cyan-äthylenen **12a**, **b**. Bei der Hydrazinolyse findet Ringschluß zu 3.5-Diamino-pyrazolen **13a**, **b** statt.

²⁷⁾ F. Oehme, Dielektrische Meßmethoden zur quantitativen Analyse und für chemische Strukturbestimmungen, Monographien zu Angew. Chem. und Chemie-Ingenieur-Technik, Nr. 70, S. 75 (1958), Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.

²⁸⁾ H. F. Mower und C. L. Dickinson, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4011 (1959).

²⁹⁾ E. Grigat und R. Pütter, Angew. Chem. **77**, 913 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 877 (1965).



Ähnliche Verbindungen wurden kürzlich auf vergleichbarem Wege erhalten^{11,12,30}.

Die C=C-Doppelbindung des Tetracyanäthylens ist durch den Einfluß der Cyangruppen elektronenarm und daher leicht reduzierbar³¹). Den Gegenpol dazu bilden die elektronenreichen C=C-Doppelbindungen des Tetrakis-dimethylamino-äthylens³²) und des Tetramethoxyäthylens³³), die außerordentlich empfindlich gegenüber Oxydationsmitteln sind.

Zwischen beide Extreme ordnen sich nun zwanglos die Verbindungen 8 ↔ 9 ein, deren C=C-Doppelbindungen durch die Mesomerie der elektronenanziehenden CN- und elektronenliefernden NH₂- und RO-Gruppen beansprucht wird (9) und die daher weder für Reduktions- noch Oxydationsreaktionen zur Verfügung stehen.

Herrn Prof. Dr. A. Rieche danken wir für sein förderndes Interesse und Herrn Prof. Dr. H. A. Staab, Heidelberg, für seine Unterstützung bei der Aufnahme der NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

1) *Kohlensäure-phenylester-äthylester-imid* (5) und *Cyanursäure-diphenylester-äthylester* (6) (*R* = C₂H₅, *Ar* = C₆H₅): Eine Lösung von 9.60 g (80.6 mMol) *Phenylcyanat* in 30 ccm absol. Äthanol wird bei 15° mit 5 Tropfen *Triäthylamin* versetzt, kräftig durchgeschüttelt und über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Absaugen des Festproduktes (6) wird überschüss. Äthanol i. Vak. entfernt: 6.80 g (52%) Rohausb. an 5.

Beim Versuch der Destillation tritt auch bei 0.05 Torr Phenolabspaltung ein.

Analyse des Rohproduktes (5):

C₉H₁₁NO₂ (165.2) Ber. C 65.43 H 6.71 N 8.48 Gef. C 66.00 H 6.62 N 9.22

IR: ν_{C=N} 1690/cm.

Der abgetrennte *Cyanursäure-diphenylester-äthylester* (6) wird von geringen Mengen *Cyanursäure-triphenylester* durch Umkristallisation aus Äthanol gereinigt. Ausb. 2.00 g (16%), farblose Nadeln vom Schmp. 134–135°³⁴).

C₁₇H₁₅N₃O₃ (309.3) Ber. C 66.01 H 4.89 N 13.59 Gef. C 66.31 H 4.57 N 13.65

2) *2-Amino-2-aryloxy(alkoxy)-1,1-dicyan-, -1-phenacyl-1-cyan- und -1-äthoxycarbonyl-1-cyan-äthylene* (8, 10)

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 30 mMol der *CH-aciden Verbindung* (Malonitril, Benzoyl-acetonitril und Cyanessigsäure-äthylester) und 3.03 g (30 mMol) *Triäthylamin* in 15 ccm absol. Äther tropft man langsam unter Rühren bei 0 bis –5° 30 mMol *Cyansäure-ester*, verdünnt mit 5 ccm absol. Äther. Nach 1 Stde. Nachrühren wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Einzelheiten s. Tab. 5.

³⁰) S. Trofimenko, E. L. Little jr. und H. F. Mower, J. org. Chemistry 27, 433 (1962).

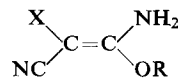
³¹) T. L. Cairns und B. C. Mc Kusick, Angew. Chem. 73, 520 (1961).

³²) N. Wiberg und J. W. Buchler, Z. Naturforsch. 19b, 5, 9 (1964).

³³) R. W. Hoffmann und H. Häuser, Tetrahedron [London] 21, 891 (1965).

³⁴) A. D. Forbes, P. Gould und I. R. Hill, J. chem. Soc. [London] 1965, 1113.

Tab. 5. Dargestellte 2-Amino-2-aryloxy(alkoxy)-1-cyan-äthylene



X	R	Ausb. (%)	Schmp.	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen		
					C	H	N
CN	C ₂ H ₅ ^{a,b)}	67	230–231°	C ₆ H ₇ N ₃ O (137.1)	Ber. 52.56	5.15	30.65
CN	C ₆ H ₅ ^{c,d)}	85	207–210°	C ₁₀ H ₇ N ₃ O (185.2)	Ber. 64.85	3.81	22.70
CN	C ₆ H ₄ –Cl-(<i>p</i>) ^{c)}	87	250–251°	C ₁₀ H ₆ ClN ₃ O (219.6)	Ber. 54.69	2.76	19.14
CN	C ₆ H ₄ –CH ₃ -(<i>p</i>)	82	194–195°	C ₁₁ H ₉ N ₃ O (199.2)	Ber. 66.33	3.56	21.10
CN	C ₆ H ₄ –OCH ₃ -(<i>o</i>)	99	201–203°	C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₂ (215.2)	Ber. 61.39	4.22	19.53
CN	C ₆ H ₄ –NO ₂ -(<i>p</i>) ^{e)}	7	255–256°	C ₁₀ H ₆ N ₄ O ₃ (230.2)	Ber. 52.17	2.63	24.34
CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	41	141–142°	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₃ (184.2)	Ber. 52.16	6.57	15.21
CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ ^{c,f)}	78	150–151°	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₃ (232.2)	Ber. 62.07	5.21	12.07
CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ –CH ₃ -(<i>p</i>)	74	156–157°	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₃ (246.3)	Ber. 63.39	5.73	11.37
CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ –OCH ₃ -(<i>p</i>)	75	141°	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₄ (262.3)	Ber. 59.55	5.39	10.68
COC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	76	180°	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₃ (264.3)	Ber. 72.71	4.58	10.60
					Gef. 72.92	4.26	10.54

a) Aus Acetonitril.

b) Keine Schmp.-Depression mit authent. Material¹⁰⁾.c) Diese Verbindungen wurden auch von *Grigat, Pütter* und *Mühlbauer*³⁾ erhalten.

d) Mol.-Gew. 181 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid).

e) Das halbste feste Reaktionsprodukt wird mit warmem Äthanol behandelt und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert.

f) Mol.-Gew. 235 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid).

3) *Dicyanacetamid, K-Salz (11a)*: 1.85 g *2-Amino-2-phenoxy-1,1-dicyan-äthylen* (10 mMol) oder 2.15 g *2-Amino-2-[o-methoxy-phenoxy]-1,1-dicyan-äthylen* (10 mMol) werden mit 1.20 g (21.2 mMol) *Kaliumhydroxid* in 5 ccm Wasser kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Kristallbrei abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.32 g (90%) farblose Nadeln vom Schmp. 270–273° (Zers.), keine Depression mit authent. Material³⁰⁾. Im Filtrat läßt sich nach Ansäuern *Phenol* bzw. *Guajakol* nachweisen.

Durch Einleiten von *Chlor* in eine äther. Suspension von **11a** erhält man *Dicyan-chloracetamid* vom Schmp. 85–86°, ebenfalls ohne Depression mit authent. Material³⁰⁾.

4) *Cyanmalonsäure-äthylester-amid, K-Salz (11b)*: 2.32 g (10 mMol) *2-Amino-2-phenoxy-1-äthoxycarbonyl-1-cyan-äthylen* oder 2.46 g (10 mMol) *2-Amino-2-[p-tolyloxy]-1-äthoxycarbonyl-1-cyan-äthylen* werden mit einer Lösung von 1.68 g (30 mMol) *Kaliumhydroxid* in 15 ccm Wasser 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das *Kaliumsalz* des *Cyanmalonsäure-äthylester-amids (11b)* abgesaugt; Ausb. 1.90 g (98%) bzw. 1.70 g (88%), Schmp. 295–297° (Zers.).

Durch Behandeln mit konz. *Salzsäure* erhält man *Cyanmalonsäure-äthylester-amid*, aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 165–166°; keine Depression mit authent. Material³⁵⁾.

35) *F. Pabst*, Arch. Pharmaz. **267**, 325 (1929).

