

Klaus Friedrich und Herbert K. Thieme<sup>1)</sup>

Aktivierete Äthylene, II<sup>2)</sup>

## Darstellung und Thermolyse von 2-Azido-äthylen-1.1-dicarbonsäure-Derivaten

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 29. Dezember 1969)

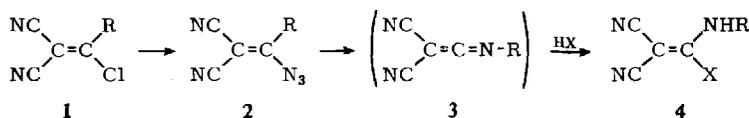
Aus Acylmalonsäure-diäthylestern **5** bzw. Acylcyanoessigsäure-äthylestern **9** werden über die entsprechenden Chloräthylene **6** bzw. **10** 2-Azido-äthylen-1.1-dicarbonsäure-Derivate **7** bzw. **12** dargestellt. Von diesen liefern die Diäthylester **7** bei der Thermolyse unter Stickstoffabspaltung 5-Äthoxy-isoxazol-carbonsäure-(4)-äthylester **8**. Da bei der Darstellung der 2-Azido-1-cyan-äthylen-carbonsäure-(1)-äthylester nur das Isomere mit zur Carbonesterfunktion *trans*-ständiger Azidogruppe entsteht, tritt hier bei der Thermolyse eine dem Curtius-Abbau analoge Umlagerung zu Keteniminen ein, deren Additionsprodukte z. B. mit Äthanol isoliert werden.

Activated Ethylenes, II<sup>2)</sup>

### Synthesis and Thermolysis of 2-Azidoethylene-1,1-dicarboxylic Acid Derivatives

Ethyl esters of acylmalonic acids **5** and acylcyanoacetic acids **9** are converted via the corresponding chloroethylenes **6** and **10** to derivatives of 2-azidoethylene-1,1-dicarboxylic acids (**7** and **12**). The diethyl esters of the latter **7** lose nitrogen on thermolysis and yield ethyl 5-ethoxy-isoxazol-4-carboxylates **8**. The synthesis of the ethyl 2-azido-1-cyano-1-carboxylates produces only the isomers with the azido group *trans* to the ester group. Consequently their thermolysis leads to a rearrangement analogous to the Curtius degradation and produces ketenimines, the addition products of which are isolated.

In einer früheren Mitteilung<sup>3)</sup> wurde berichtet, daß die thermische Zersetzung von 2-Azido-äthylen-1.1-dicarbonitrilen **2**, dargestellt aus den Chloräthylenen **1** durch nucleophilen Austausch mit Natriumazid, unbeständige Ketenimine **3** liefert, welche als Aminoäthylene **4** abgefangen werden können:

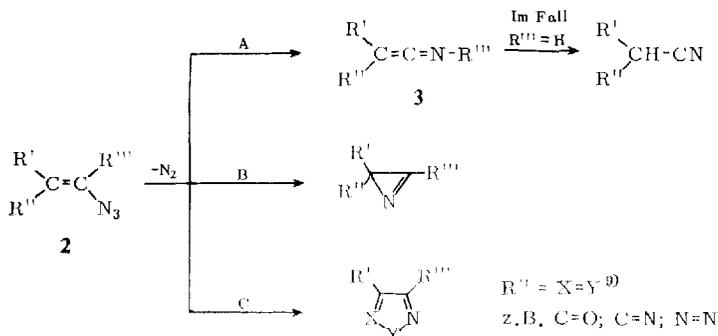


<sup>1)</sup> Teil der Diplomarb. von H. K. Thieme, Univ. Freiburg i. Br. 1968.

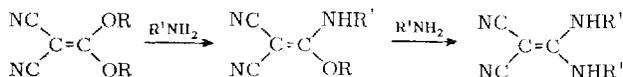
<sup>2)</sup> Als I. Mitteilung soll l. c.<sup>3)</sup> gelten.

<sup>3)</sup> K. Friedrich, Angew. Chem. **79**, 980 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 959 (1967).

Ketenimine sind bei der Thermolyse oder Photolyse von Azidoäthylenen in einigen Fällen als unbeständige Nebenprodukte spektroskopisch nachgewiesen<sup>4-6)</sup> oder als Zwischenprodukte formuliert worden<sup>7,8)</sup>. Ihre Bildung ist vor allem dann begünstigt, wenn R' und R'' elektronenanziehende Substituenten wie Cyan<sup>3)</sup> oder Alkoxy-carbonyl<sup>5)</sup> sind (Weg A):



In diesen Fällen ist die C-C-Doppelbindung in Bezug auf Polarisierung und Reaktionsweise einer Carbonylgruppe vergleichbar, und eine dem Curtius-Abbau der Carbonsäureazide entsprechende Umwandlung des Azidoäthylens zum Ketenimin erscheint verständlich. So ist die Reaktionsfolge  $2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$  ein Beispiel dafür, daß beim Ersatz der Heteroatome Stickstoff bzw. Sauerstoff durch die Gruppierungen  $\text{>C-CN}$  bzw.  $\text{>C(CN)}_2$  in bestimmten Verbindungen deren Reaktionsweise sich nicht ändert<sup>10)</sup>. Solche Parallelen sind vor allem bei den Reaktionen der Carbonsäuren, ihrer Derivate und anderer Verbindungen mit Carbonylgruppen und den entsprechenden Cyanäthylenen zu finden. Die folgende Umwandlung stellt eine solche Parallele zur Darstellung von Urethanen und Harnstoffen dar<sup>11)</sup>:



Dieses Verhalten ist bei  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Nitrilen, Estern, Ketonen und ähnlichen Verbindungen zu finden<sup>12)</sup>.

Die auf Weg A entstandenen Ketenimine **3** können sich bei  $\text{R}''' = \text{H}$  zu Nitrilen tautomerisieren<sup>3,8)</sup>.

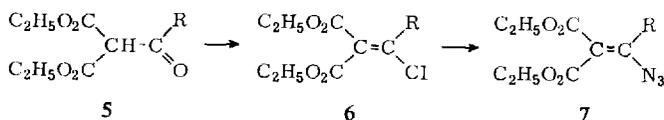
Azirine entstehen bei der Zersetzung von Azidoäthylenen bevorzugt dann, wenn  $\text{R}'''$  nicht Wasserstoff ist<sup>8,13)</sup> (Weg B). Eine dritte Reaktionsmöglichkeit (Weg C) besteht in der Cyclisierung zu einem 5-Ring, wenn der Substituent R'' die Voraussetzungen dazu bietet<sup>9)</sup>.

- 4) G. Smolinsky, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4483 (1961).
- 5) G. Smolinsky, J. org. Chemistry **27**, 3557 (1962).
- 6) G. R. Harvey und K. W. Ratts, J. org. Chemistry **31**, 3907 (1966).
- 7) F. P. Woerner, H. Reimlinger und D. R. Arnold, Angew. Chem. **80**, 119 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 130 (1968).
- 8) G. Smolinsky und C. A. Pryde, J. org. Chemistry **33**, 2411 (1968).
- 9) R. A. Abramovitch und B. A. Davis, Chem. Reviews **64**, 149 (1964).
- 10) K. Wallenfels, Chimia [Aarau, Schweiz] **20**, 303 (1966).
- 11) W. J. Middleton und V. A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2788 (1958).
- 12) S. Patai und Z. Rappoport, Nucleophilic attacks on carbon-carbon double bonds, in „The Chemistry of Alkenes“, S. 469, S. Patai Herg., Interscience, London-New York-Sidney 1964.
- 13) G. L. Abbé, Chem. Reviews **69**, 361 (1969); W. Bauer und K. Hafner, Angew. Chem. **81**, 787 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 772 (1969).

Nachdem gefunden worden war, daß die 2-Azido-äthylen-1.1-dicarbonitrile **2** nach Weg A reagieren<sup>3)</sup>, interessierten wir uns für den Verlauf der Thermolyse beim Ersatz einer oder beider Nitrilgruppen durch Carbonesterfunktionen.

## 2-Azido-äthylen-dicarbonensäure-(1.1)-diäthylester

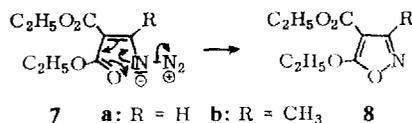
Aus den Acylmalonsäure-diäthylestern **5a**<sup>14)</sup> und **5b**<sup>15)</sup> wurden mit Phosphor-pentachlorid in Phosphoroxidchlorid als Lösungsmittel die 2-Chlor-alken-dicarbon-säure-(1.1)-diäthylester **6a, b** erhalten; **6a** konnte auch aus dem Kaliumsalz von **5a** mit Phosphoroxidchlorid als Reagens dargestellt werden:



**a:** R = H    **b:** R = CH<sub>3</sub>

Da die Carbonestergruppen in **6a** und **6b** im Vergleich zu den Nitrilgruppen in **1** den nucleophilen Austausch des Chloratoms weniger begünstigen, wurde die Umsetzung mit Natriumazid in Dimethylformamid/Wasser durchgeführt, um die Reaktionszeit wegen der Zersetzlichkeit von **7** so kurz wie möglich zu halten.

**7a, b** fallen als zersetzliche Öle an, die nicht weiter gereinigt werden konnten. Zu ihrer Charakterisierung dienten die IR- und NMR-Spektren. Eine von **7b** erhaltene Elementaranalyse lieferte keine exakten Werte. Bei der Thermolyse von **7a, b** in siedendem Toluol erhielten wir als einzige Reaktionsprodukte die Isoxazole **8**:



Auch Ester-carbonylgruppen gehen also diese schon bei Ketonen bekannte<sup>9)</sup> Ring-schlußreaktion ein. Den IR- und NMR-Spektren der Rohprodukte war zu entnehmen, daß die Isoxazole praktisch quantitativ entstehen. Auch bei einer Thermolyse in siedendem Äthanol war kein Ketenimin-Addukt zu finden. Das Vorliegen eines Isoxazols wurde bei **8a** durch Ringöffnung mit Natriumäthylat zu Cyanmalonsäure-diäthylester<sup>16)</sup> bestätigt:



Diese Aufspaltung zu einem  $\beta$ -Ketonitril ist eine für Isoxazole mit freier 3-Stellung typische Reaktion<sup>17)</sup>.

**8b** wurde durch IR-Vergleich mit einer authentischen Probe<sup>18)</sup> identifiziert.

<sup>14)</sup> L. Claisen, Liebigs Ann. Chem. **297**, 78 (1897).

<sup>15)</sup> H. Lund, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 937 (1934).

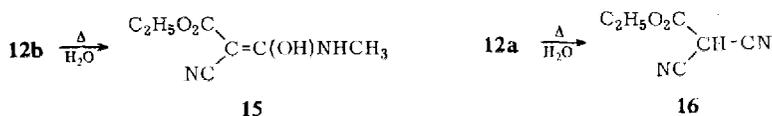
<sup>16)</sup> A. Haller, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **95**, 142 (1882).

<sup>17)</sup> L. Claisen, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 3665 (1903).

<sup>18)</sup> F. C. Palazzo, Gazz. chim. ital. **34 I**, 466 (1904).



Zweck wurde die Lösung von frisch hergestelltem und daher noch feuchtem **12b** in Toluol unter Eiskühlung mit Magnesiumsulfat getrocknet und dann erwärmt. Die IR-Spektren der dabei entstandenen Zersetzungsprodukte lieferten keinen Hinweis auf **13b**, jedoch konnte in geringer Menge die Verbindung **15**, das Additionsprodukt von Wasser an **13b**, isoliert werden. Ohne vorherige Trocknung entstand **15** in 85proz. Ausbeute. Wir nehmen an, daß **13b** ähnlich wie die Ketenimine **3** unbeständig ist und zu polymeren Produkten weiterreagiert. In Gegenwart von Wasser wird **13b** unter Bildung von **15** abgefangen. Die auch in der getrockneten Toluollösung vorhandenen Wasserspuren führen zur Bildung geringer Mengen der Verbindung **15**.



Die Thermolyse von **12a** in Gegenwart von Wasser lieferte dagegen nicht das **15** entsprechende Äthoxycarbonylcyanacetamid, sondern Dicyanessigsäure-äthylester (**16**)<sup>24</sup>. Dies entspricht der Bildung von Tricyanmethan bei der Thermolyse von **2** (R = H) in Gegenwart von Wasser<sup>3</sup>. Die Ketenimine **3** (R = H) und **13a** gehen demnach in ihre Tautomeren über, bevor eine Wasseranlagerung eintreten kann.

$\tau$ -Werte der Vinylmethylprotonen von 2-Methyl-äthylen-1,1-dicarbon-säurederivaten

$  \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}  $	<b>6b</b>	7,40	
$  \begin{array}{c} \text{NC} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{NC} \quad \text{CH}_3 \end{array}  $	<b>1</b>	7,28	
$  \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \quad \text{N}_3 \end{array}  $	<b>7b</b>	7,44	
$  \begin{array}{c} \text{NC} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{NC} \quad \text{N}_3 \end{array}  $	<b>2</b>	7,27	
$  \begin{array}{cc}  \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} & \text{CH}_3 \\    &   \\  \text{C}=\text{C} & \\    &   \\  \text{NC} & \text{Cl}  \end{array}  \quad  \begin{array}{cc}  \text{NC} & \text{CH}_3 \\    &   \\  \text{C}=\text{C} & \\    &   \\  \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} & \text{Cl}  \end{array}  $	<b>10b</b>	7,34	7,19
$  \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{NC} \quad \text{N}_3 \end{array}  $	<b>12b</b>	7,34	

<sup>24</sup>) A. Haller, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **111**, 54 (1890).

Die aufgrund der Thermolyseprodukte angenommene *trans*-Stellung von Azido- und Carbonestergruppe in **12** wird bei **12b** auch durch die NMR-Daten wahrscheinlich gemacht. Bei **12a** fehlt die zu Vergleichszwecken benötigte Aufspaltung des Signals der Äthoxycarbonylgruppe in **10a**, **12c** konnte wegen seiner Zeretzlichkeit nicht gemessen werden. In der vorstehenden Tabelle sind die verwendeten NMR-Daten aufgeführt.

Beim Übergang von den Diester- zu den Dicyanverbindungen verschieben sich die  $\tau$ -Werte der Methylprotonen bei den Chloräthylenen um 0.12 ppm, bei den Azidoäthylenen um 0.17 ppm nach tieferem Feld. Bei dem Gemisch **10b** wird ein ähnlicher Unterschied von 0.15 ppm gefunden. Diese durch den *cis*-ständigen Substituenten bewirkte Verschiebung um 0.15 ppm tritt auch bei den *cis-trans*-Isomeren des 3-Methoxy-2-cyan-crotonsäure-methylesters auf ( $\tau = 7.53$  bzw. 7.38 ppm)<sup>25)</sup>. Wir nehmen deshalb an, daß dem Isomeren in **10b**, bei dem Nitril- und Methylgruppe auf derselben Seite stehen, der niedrigere  $\tau$ -Wert zugeordnet werden kann. Der Austausch des Chloratoms gegen den Azidorest hat bei den oben untersuchten Verbindungen nur eine geringe Verschiebung des Methylsignals zur Folge, so daß dem Azid **12b** bei einem  $\tau$ -Wert von 7.34 ppm wahrscheinlich die angegebene Konfiguration zukommt.

Zur Zeit ist ein Nitren-Mechanismus bei der Thermolyse von Azidoäthylenen nicht auszuschließen. Jedoch deuten die bisher untersuchten Beispiele darauf hin, daß die zum Produkt führende Reaktion (Ringschluß zum Azirin, 5-Ring-Bildung oder Umlagerung zum Ketenimin) gleichzeitig mit dem Austritt des Stickstoffmoleküls erfolgt<sup>5,6,26)</sup>. Da ein Synchron-Mechanismus in unserem Fall die Isoxazol-Bildung (**7**  $\rightarrow$  **8**) wie auch die Ketenimin-Umlagerung (**12**  $\rightarrow$  **13**) zwanglos erklärt, außerdem nach den Befunden mehrerer Autoren<sup>27)</sup> die thermische *Curtius*-Umlagerung nicht über Nitrene verläuft, wurden die betreffenden Reaktionen in der angegebenen Weise formuliert. Wir beabsichtigen, die Reaktionen weiter zu untersuchen.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt. Der *Farbwerke Hoechst AG* danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Für IR-Messungen stand ein Gerät Infracord 137 NaCl der Fa. Perkin-Elmer zur Verfügung. Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 aufgenommen, innerer Standard Tetramethylsilan. Alle chemischen Verschiebungen sind in ppm in der  $\tau$ -Wert-Skala angegeben (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett).

### 2-Chlor-äthylen-dicarbonensäure-(1.1)-diäthylester (**6a**)

a) 19 g (0.1 Mol) *Formylmalonsäure-diäthylester* (**5a**)<sup>14)</sup> und 23 g (0.11 Mol) *Phosphor-pentachlorid* wurden in 50 ccm Phosphoroxidchlorid 1 Stde. zum Rückfluß erhitzt, worauf die Chlorwasserstoff-Entwicklung beendet war. Nach dem Abziehen des Phosphoroxidchlorids bei 14 Torr wurde der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert und 13 g (68%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Sdp.<sub>15</sub> 119°, Sdp.<sub>0,6</sub> 74°;  $n_D^{25}$  1.4500.

<sup>25)</sup> T. Hayashi, I. Hori, H. Baba und H. Midorikawa, J. org. Chemistry **30**, 695 (1965).

<sup>26)</sup> F. W. Fowler, A. Hassner und L. A. Levy, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2077 (1967).

<sup>27)</sup> Übersicht: W. Lwowczyk, Angew. Chem. **79**, 922 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 897 (1967).

Das Produkt färbt sich bei längerem Stehenlassen dunkel.

IR (Film): C=O 1740; C=C 1630/cm.

NMR (in CCl<sub>4</sub>):  $\tau =$  2.51 (1, s); 5.72 (2, q); 5.75 (2, q); 8.68 (3, t); 8.71 ppm (3, t).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>4</sub> (206.6) Ber. C 46.50 H 5.37 Cl 17.16 Gef. C 46.55 H 5.39 Cl 17.24

b) 23 g (0.1 Mol) Kaliumsalz von **5a** wurden in 100 ccm Phosphoroxidchlorid unter Rühren eingetragen und 1 Stde. zum Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Phosphoroxidchlorids wurde der Rückstand mit heißem Benzol extrahiert und die benzolische Lösung nach dem Abziehen des Lösungsmittels wie bei a) fraktioniert. Ausbeute wie oben.

2-Chlor-propen-(1)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (**6b**): 20.2 g (0.1 Mol) Acetylmalonsäure-diäthylester (**5b**)<sup>15</sup> wurden mit 23 g (0.11 Mol) Phosphorpentachlorid in 60 ccm Phosphoroxidchlorid 2 Stdn. zum Rückfluß erhitzt, bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelte. Wie oben erhielt man 12 g (54%) farbloses Produkt, Sdp.<sub>0.5</sub> 79–80°,  $n_D^{25}$  1.4567.

IR (Film): C=O 1740; C=C 1630/cm.

NMR (in CCl<sub>4</sub>):  $\tau =$  5.75 (2, q); 5.78 (2, q); 7.40 (3, s); 8.70 (3, t); 8.71 ppm (3, t).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>4</sub> (220.7) Ber. C 48.99 H 5.94 Cl 16.07 Gef. C 48.97 H 5.97 Cl 15.85

2-Azido-äthylen-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (**7a**): 12.0 g (60 mMol) **6a** wurden in 100 ccm Dimethylformamid gelöst und unter Rühren und Kühlung auf 0° mit 4.0 g (60 mMol) Natriumazid in 30 ccm Wasser versetzt. Anschließend rührte man noch 2 Stdn. bei 0°. Nach dem Versetzen mit Eiswasser wurde mit Äther extrahiert, die äther. Lösung über Sikkon getrocknet und dann das Lösungsmittel bei möglichst niedriger Temp. i. Vak. abgezogen. Es hinterblieben 9.0 g (72%) eines fast farblosen Öls, das sich bei 20° langsam zersetzte.

IR (Film): N<sub>3</sub> 2130; C=O 1735; C=C 1625/cm.

NMR (in CCl<sub>4</sub>):  $\tau =$  2.20 (1, s); 5.69 (4, q); 8.68 ppm (6, t).

2-Azido-p-open-(1)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (**7b**): Zu 11.0 g (50 mMol) **6b** in 100 ccm Dimethylformamid wurden bei 20° 3.3 g (50 mMol) Natriumazid in 30 ccm Wasser zugegeben und anschließend 2 Stdn. gerührt. Nach dem Verdünnen mit Eiswasser, Ausäthern und Trocknen der Ätherlösung wurde der Äther i. Vak. abdestilliert. Es blieben 7.4 g (70%) einer hellgelben, leichtbeweglichen Flüssigkeit, welche sich bei 20° langsam zersetzte.

Verzichtet man auf die Isolierung des Azids und schließt gleich die Thermolyse an, dann kann die Substitution mit Natriumazid auch bei 50° ausgeführt werden.

IR (Film): N<sub>3</sub> 2130; C=O 1740; C=C 1630/cm.

NMR (in CCl<sub>4</sub>):  $\tau =$  5.70 (2, q); 5.75 (2, q); 7.44 (3, s); 8.68 (3, t); 8.72 ppm (3, t).

Die Elementaranalyse lieferte wegen der Zersetzlichkeit der Substanz keine genauen Werte.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (227.2) Ber. C 47.64 H 5.77 N 18.50 Gef. C 48.33 H 6.56 N 15.67

5-Äthoxy-isoxazol-carbonsäure-(4)-äthylester (**8a**): 6.4 g (30 mMol) **7a** wurden in wasserfreiem Toluol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Toluols wurde der Rückstand destilliert. Man erhielt 4.0 g (70%) des Produkts, das sich in der Vorlage verfestigte und anschließend aus Pentan im Temperaturbereich +30° bis –20° umkristallisiert wurde. Sdp.<sub>0.08</sub> 74°, Schmp. 41°,  $n_D^{25}$  der unterkühlten Flüssigkeit 1.4279. Das Isoxazol löst sich in konz. Salzsäure und fällt beim Verdünnen wieder aus.

IR (in KBr): C=O 1725; Doppelbindungsbereich 1625; 1540/cm.

NMR (in CDCl<sub>3</sub>):  $\tau =$  1.70 (1, s); 5.40 (2, q); 5.79 (2, q); 8.48 (3, t); 8.70 ppm (3, t).

Massenspektrum \*): *m/e* 185 (M<sup>+</sup>, 40%), 157 (66%), 140 (54%), 129 (83%), 112 (66%), 111 (94%), 96 (19%), 86 (20%), 85 (76%), 69 (64%), 68 (100%), 67 (62%), 53 (75%), 45 (95%).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub> (185.2) Ber. C 51.89 H 5.99 N 7.56 Gef. C 51.42 H 5.96 N 7.73

**Abbau von 8a zu Cyanmalonsäure-diäthylester: 8a** wurde in Äthanol mit einer äquimolaren Menge Natriumäthylat bei 5–10° gerührt. Nach 1 Stde. wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand in verd. Salzsäure aufgenommen, ausgeäthert und die Ätherlösung getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers wurde destilliert: Sdp.<sub>10</sub> 115–120°, *n*<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.4278 (Lit.: Sdp.<sub>25</sub> 120–130°<sup>16</sup>), *n*<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.4263<sup>16</sup>); 1.4293<sup>21</sup>).

Das IR-Spektrum stimmte mit dem eines authent. Produktes<sup>16,21</sup>) überein.

**3-Methyl-5-äthoxy-isoxazol-carbonsäure-(4)-äthylester (8b):** 6.8 g (30 mMol) **7b** wurden in wasserfreiem Toluol bis zum Ende der Stickstoffentwicklung auf Rückflußtemp. erhitzt (2 Stdn.). Nach dem Abdestillieren des Toluols wurde der Rückstand fraktioniert: Sdp.<sub>0,1</sub> 72°. Aus wenig Äthanol kamen Kristalle vom Schmp. 80° (Lit.<sup>18</sup>): Schmp. 80°). Ausb. 4.2 g (70%).

IR (in KBr): C=O 1715; Doppelbindungsbereich 1620; 1540/cm.

NMR (in CDCl<sub>3</sub>): τ = 5.44 (2, q); 5.78 (2, q); 7.68 (3, s); 8.49 (3, t); 8.70 ppm (3, t).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> (199.2) Ber. C 54.27 H 6.58 N 7.03 Gef. C 54.64 H 6.52 N 7.25

**3-Chlor-2-cyan-acrylsäure-äthylester (10a):** 36 g (0.2 Mol) des Kaliumsalzes von **9a**<sup>19</sup>) wurden unter Rühren zu 80 ccm Phosphoroxidchlorid gegeben und 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüss. Phosphoroxidchlorids wurde der dunkelbraune Rückstand mit 2 × 50 ccm heißem Benzol extrahiert. Nach dem Abziehen des Benzols erhielt man durch Fraktionieren an einer Vigreux-Kolonne 18 g (56%) des farblosen Produkts vom Sdp.<sub>0,05</sub> 65°, Sdp.<sub>12</sub> 102° (Lit.<sup>22</sup>); Sdp.<sub>12</sub> 105°); *n*<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.4678.

IR (Film): CN 2240; C=O 1740; C=C 1620/cm.

NMR (in CCl<sub>4</sub>): τ = 1.80 (1, s); 5.68 (2, q); 8.65 ppm (3, t).

**3-Chlor-2-cyan-crotonsäure-äthylester (10b):** 31 g (0.2 Mol) **9b**<sup>20</sup>) wurden zusammen mit 46 g (0.22 Mol) Phosphorpentachlorid in 100 ccm Phosphoroxidchlorid unter Rühren 1 Stde. gekocht, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung beendet war. Nach dem Entfernen des Phosphoroxidchlorids fraktionierte man und erhielt 20 g (58%) **10b** als *cis-trans*-Isomeren-Gemisch vom Sdp.<sub>0,1</sub> 62°, *n*<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.4772.

IR (Film): CN 2230; C=O 1740; C=C 1620/cm.

NMR (in CCl<sub>4</sub>): τ = 5.69 (2, q); 7.19, 7.34 (zus. 3, ss); 8.66 ppm (3, t).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>ClNO<sub>2</sub> (173.6) Ber. C 48.43 H 4.65 Cl 20.43 N 8.07

Gef. C 48.74 H 4.83 Cl 20.75 N 8.48

**β-Chlor-α-cyan-zimtsäure-äthylester (10c):** 33 g (0.15 Mol) **9c**<sup>21</sup>) und 33 g (0.16 Mol) Phosphorpentachlorid wurden in 80 ccm Phosphoroxidchlorid 2 Stdn. zum Rückfluß erhitzt und wie **10b** aufgearbeitet: 21 g (60%) **10c** vom Sdp.<sub>0,01</sub> 112°, welches sich in der Kühltruhe verfestigte und aus Pentan im Temperaturintervall +30° bis –20° umkristallisiert wurde. Das Produkt ist ein *cis-trans*-Isomeren-gemisch vom Schmp. 53°; *n*<sub>D</sub><sup>25</sup> der unterkühlten Flüssigkeit 1.5374.

IR (in KBr): CN 2230; C=O 1740; C=C 1570/cm.

NMR (in CDCl<sub>3</sub>): für *cis*-Stellung von Chlor und Nitrilgruppe: τ = 2.65 (5, m); 5.84 (2, q); 8.86 (3, t); für *cis*-Stellung von Chlor und Äthoxycarbonylgruppe: τ = 2.65 (5, m); 5.58 (2, q); 8.62 ppm (3, t).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> (235.7) Ber. C 61.16 H 4.28 Cl 15.04 N 5.94

Gef. C 60.80 H 4.30 Cl 15.07 N 5.80

\*) Herrn Doz. Dr. Achenbach danken wir für die Aufnahme des Massenspektrums.

*3-Azido-2-cyan-acrylsäure-äthylester (12a)*: 6.4 g (40 mMol) **10a** in 60 ccm Aceton wurden bei 0° unter Rühren mit einer Lösung von 2.7 g (40 mMol) *Natriumazid* in 25 ccm Wasser versetzt. Nach 2 Stdn. wurden die auf Zugabe von Eiswasser ausgefallenen Kristalle abfiltriert und auf Ton getrocknet. Das farblose Produkt war bei 20° relativ stabil, konnte aber nicht umkristallisiert werden. Ausb. 5.4 g (82%), Zers.-P. 66°.

IR (in KBr): CN 2240; N<sub>3</sub> 2140; C=O 1725; C=C 1625/cm.

NMR (in CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 1.71$  (1, s); 5.65 (2, q); 8.67 ppm (3, t).

*3-Azido-2-cyan-crotonsäure-äthylester (12b)*: 10.4 g (60 mMol) **10b** in 100 ccm Aceton wurden mit 4.0 g (60 mMol) *Natriumazid* in 40 ccm Wasser versetzt und 2 Stdn. bei 0° gerührt. Beim Zugeben von Eiswasser fielen 9.1 g (83%) gelbe Kristalle aus. Die Substanz ist relativ stabil und konnte aus Aceton im Temperaturintervall +40° bis -20° umkristallisiert werden zu farblosen Kristallen vom Zers.-P. 79°.

IR (in KBr): CN 2230; N<sub>3</sub> 2140; C=O 1730; C=C 1620/cm.

NMR (in CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 5.77$  (2, q); 7.34 (3, s); 8.67 ppm (3, t).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (180.2) Ber. C 46.66 H 4.48 N 31.10 Gef. C 46.67 H 4.55 N 31.78

*$\beta$ -Azido- $\alpha$ -cyan-zimtsäure-äthylester (12c)*: 7.0 g (30 mMol) **10c** wurden bei -10° in 50 ccm Aceton mit 2.0 g (30 mMol) *Natriumazid* in 20 ccm Wasser 1 Stde. gerührt. Nach dem Verdünnen mit Eiswasser wurde abfiltriert und auf einem auf 0° gekühlten Tonteller kurz getrocknet. Das Produkt mußte schnell weiterverarbeitet werden, da es sich schon bei 20° schnell zersetzt. Man erhielt 4.3 g (60%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 63°.

IR (in Nujol): CN 2230; N<sub>3</sub> 2130; C=O 1740; C=C 1580/cm.

*3-Amino-3-äthoxy-2-cyan-acrylsäure-äthylester (14a)*: 5.0 g (30 mMol) **12a** wurden in 50 ccm *Äthanol* 1/2 Stde. zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des *Äthanol*s verfestigte sich der Rückstand. Aus *Äthanol* kamen 4.6 g (84%), Schmp. 141° (Lit.<sup>26</sup>): 141 - 142°).

IR (in KBr): NH 3290, 3170; CN 2220; C=O 1670; Doppelbindung 1640/cm.

NMR (in DMSO-d<sub>6</sub>):  $\tau = 0.75$  (2, s); 5.60 (2, q); 5.70 (2, q); 8.52 (3, t); 8.68 ppm (3, t).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (184.2) Ber. C 52.16 H 6.57 N 15.21 Gef. C 51.97 H 6.71 N 15.54

*3-Methylamino-3-äthoxy-2-cyan-acrylsäure-äthylester (14b)*: 5.5 g (30 mMol) **12b** wurden wie **12a** erhitzt und das ölige Produkt fraktioniert. Aus Pentan (zwischen +30 und -20°) farblose Nadeln, Ausb. 5.0 g (83%), Schmp. 48°, Sdp.<sub>0.03</sub> 114°.

IR (in KBr): NH 3270, 3160; CN 2210; C=O 1670; Doppelbindung 1620/cm.

NMR (in DMSO-d<sub>6</sub>):  $\tau = 0.43$  (1, s); 5.46 (2, q); 5.76 (2, q); 6.98 (3, d); 8.59 (3, t); 8.70 ppm (3, t).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (198.2) Ber. C 54.53 H 7.12 N 14.13 Gef. C 54.40 H 7.18 N 14.63

*3-Anilino-3-äthoxy-2-cyan-acrylsäure-äthylester (14c)*: 4.8 g (20 mMol) frisch hergestelltes und gekühltes **12c** wurden in 50 ccm *Äthanol* kurz auf 50° erwärmt, worauf die Stickstoffentwicklung beendet war. Der ölige Rückstand wurde an einer Kieselgel-Säule mit Benzol/Essigester chromatographiert. Aus der ersten Fraktion erhielt man mit Pentan (zwischen +30° und -20°) farblose Kristalle, Ausb. 3.1 g (60%), Schmp. 39°.

IR (in KBr): CN 2220; C=O 1680; Doppelbindungen 1640, 1600/cm.

NMR (in DMSO-d<sub>6</sub>):  $\tau = -1.28$  (1, s); 2.66 (5, s); 5.48 (2, q); 5.71 (2, q); 8.65 (3, t); 8.70 ppm (3, t).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (260.3) Ber. C 64.60 H 6.20 N 10.76 Gef. C 64.15 H 6.44 N 10.78

*Abbau von 14c zu Anilin:* Zum Nachweis,<sup>7</sup> daß bei der Umlagerung der Phenylrest an das Stickstoffatom gewandert war, wurde **14c** 6 Stdn. mit konz. Natronlauge unter Rückfluß gekocht. Das entstandene *Anilin* wurde mit Wasserdampf übergetrieben und, nachdem das ebenfalls entstandene Ammoniak mit Essigsäure neutralisiert worden war, mit der *Rungeschen* Chlorkalkprobe nachgewiesen.

*3-Methylamino-3-hydroxy-2-cyan-acrylsäure-äthylester (15):* 3.6 g (20 mMol) **12b**, das von der Darstellung her noch *Wasser* enthielt, wurden in Toluol gelöst und bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung (2 Stdn.) auf Rückflußtemperatur erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Toluols hinterbleibende Rückstand lieferte aus Äthanol 3.1 g (85%) **15** vom Schmp. 114°.

IR (in KBr): NH 3280; CN 2220; C=O 1670; Doppelbindung 1625/cm.

NMR (in CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = -4.70$  (1, s); 2.45 (1, s); 5.75 (2, q); 7.05 (3, d); 8.66 ppm (3, t).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (170.2) Ber. C 49.41 H 5.92 N 16.46 Gef. C 49.20 H 6.07 N 16.40

*Abbau von 12a zu Dicyanessigsäure-äthylester (16):* **12a** wurde in einer ausreichenden Menge Aceton/*Wasser* (1 : 3) 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Einengen wurde der Rückstand in wenig Äthanol gelöst und zur warmen Lösung eine gesättigte Lösung von Tetramethylammoniumchlorid in *Wasser* gegeben. Beim langsamen Abkühlen fiel das farblose *Tetramethylammoniumsalz von 16* aus, Schmp. 109°. Schmp. und IR-Spektrum stimmten mit denen einer authent. Probe, die aus Natriumdicyanessigester<sup>25</sup> und Tetramethylammoniumchlorid erhalten worden war, überein.

IR (in KBr): CN 2220, 2200/cm.

[478/69]