

Chem. Ber. 118, 4707–4715 (1985)

Reaktion von Cyanamiden mit Malonylchlorid, Cyanessigsäurechlorid und Dichlormalonylchlorid

Walter Ried^{a*}, Jutta Nenninger^{a1)} und Jan W. Bats^bInstitut für Organische Chemie der Universität Frankfurt, Laboratorium Niederrad^a,
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt/Main 70, undInstitut für Kristallographie der Universität Frankfurt^b,
Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt/Main 90

Eingegangen am 25. Februar 1985

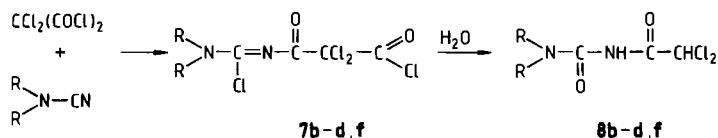
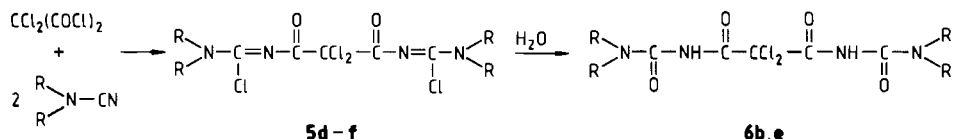
Dialkylcyanamide reagieren mit Malonylchlorid zu Pyrano-azetdion **2a** sowie den Pyrano-oxazindionen **1a–c**. Die Isomeren **3a–c** entstehen durch nucleophilen Austausch von SCH₃ gegen NR₂ aus 2-(Methylthio)pyrano-oxazindion A. Bei der Umsetzung von Cyanacetylchlorid mit Cyanamiden können nur die als Hydrolyseprodukte auftretenden Harnstoffe **4b, d, f** isoliert werden. Die Reaktion von Cyanamiden mit Dichlormalonylchlorid im Verhältnis 2:1 führt zu den Bis-Chlorformamidinen **5d–f**, durch deren Hydrolyse entstehen **6b, e**; die Umsetzung im Molverhältnis 1:1 ergibt **7b–d, f** sowie die durch Hydrolyse und Decarboxylierung entstehenden Harnstoffe **8b–d, f**. Die Konstitution von **7c** ist durch Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Reaction of Cyanamides with Malonyl Chloride, Cyanoacetyl Chloride, and Dichloromalonyl Chloride

Dialkylcyanamides react with malonyl chloride to form the pyrano-azetedione **2a** and the pyrano-oxazinediones **1a–c**. The isomers **3a–c** are obtained from 2-(methylthio)pyrano-oxazinedione A by nucleophilic SCH₃-NR₂ exchange. The reaction of cyanoacetyl chloride with cyanamides after hydrolysis leads to the ureas **4b, d, f**. The reaction product from cyanamides and dichloromalonyl chloride (2:1 ratio) turns out to be the bis-chloroformamidines **5d–f**, hydrolysis of which yields **6b, e**. Reaction using a 1:1 ratio gives rise to **7b–d, f**. Subsequent hydrolysis and decarboxylation provides **8b–d, f**. The constitution of **7c** is confirmed by X-ray analysis.

Während die Umsetzung von Thiocyanaten^{2,3)} und Cyanaten⁴⁾ mit Malonylchlorid bereits beschrieben wurde, wird hier erstmals über die Umsetzung dieses Säurechlorids und substituierter Malonylchloride mit Cyanamiden berichtet.

Bei Temperaturen von –20 bis +20°C wird mit Diisopropylcyanamid ein Reaktionsprodukt **2a** erhalten, dessen Bildung analog zur Reaktion der Cyanate mit Malonylchlorid bei tiefen Temperaturen verläuft⁴⁾. Die reaktionsfähigeren Dimethyl- und Diethylcyanamide reagieren unter diesen Bedingungen zu den Pyrano[4,3-*d*]-1,3-oxazindionen **1b, c**, die Bildung des Produktes **1a** hingegen erfordert ein Erwärmen der Reaktionsmischung auf 50°C. Charakteristisch für diese Verbindungen sind die C=O-Valenzschwingungen bei 1750 und 1660 cm⁻¹ und die C=N-Valenzschwingung bei 1600–1630 cm⁻¹ im IR-Spektrum. Um



Die Umsetzung von Cyanamiden mit Dichlormalonylchlorid im Molverhältnis 2:1 liefert als Reaktionsprodukte die Bis-Chlorformamidine **5d-f**; die Hydrolyse dieser relativ beständigen Substanzen führt zu den Bis-Harnstoffen **6b,e**. Die Umsetzung der gleichen Ausgangsstoffe im Molverhältnis 1:1 und mit kürzeren Reaktionszeiten liefert ausschließlich die 2,2-Dichlor-*N*-[chlor(dialkylamino)methylen]-malonamoylchloride **7b-d, f**, die charakteristische C=O-Valenzschwingungen bei 1790 und 1770 cm^{-1} im IR-Spektrum aufweisen. Die Struktur von **7c** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Die reaktionsfähigen Verbindungen **7b-d, f** sind sehr hydrolyseempfindlich, in Gegenwart geringer Mengen Feuchtigkeit entstehen die Harnstoffe **8b-d, f** durch Decarboxylierung, eine für substituierte Malonsäuren typische Reaktion.

Röntgenstrukturanalyse von **7c**^{*}

Leicht bräunliche Platten von **7c** wurden durch Umkristallisieren aus Diethylether erhalten. Ein Kristall mit den Abmessungen $0.50 \times 0.65 \times 0.90$ mm wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und für die Messung verwendet. Die Symmetrie ist monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1141.3(2)$, $b = 1030.9(1)$, $c = 1157.8(2)$ pm. $\beta = 102.75(2)^\circ$, $D_{\text{ber.}} = 1.540$ g/cm³, $Z = 4$. 2837 Reflexe, davon 1728 unabhängige, wurden bis zu einem Grenzwinkel von $2\theta = 45^\circ$ mit Mo- K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator) auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer gemessen. Die Strukturlösung erfolgte mit MULTAN 80⁹. Eine Differenz-Fourier-Synthese ergab die Positionen aller Wasserstoffatome. Sie wurden in die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung einbezogen, aber ihre isotropen Temperaturparameter wurden nicht variiert. Die Strukturverfeinerung führte zu $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0.036$ und $R_w = \{\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma wF_o^2\}^{1/2} = 0.044$, wobei $w = 1/\{\sigma^2(F) + (0.015 F)^2\}$ ¹⁰.

Die Atompositionen und Temperaturparameter sind in Tab. 1 angegeben, die Bindungsabstände und Winkel in Tab. 2. Abb. 1 gibt eine perspektivische Darstellung der Molekülstruktur und die Numerierung der Atome. Die Strukturanalyse bestätigt die Formel **7c**. Die CN-Doppelbindung ist nicht auf der N(1)-C(4)-Bindung lokalisiert, sondern delocalisiert über die Amidin-Gruppierung.

^{*} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51166, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

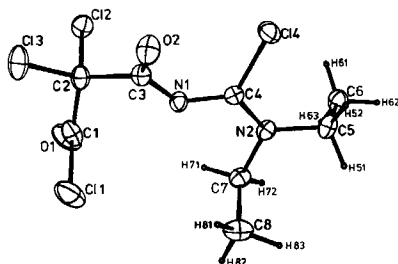


Abb. 1. Perspektivische Darstellung und Numerierung der Atome in 7c

Tab. 1. Parameter der Atomlagen und Temperaturfaktoren in 7c

Atom	x	y	z	B _{eq}	Atom	x	y	z	B _{eq}
Cl(1)	0.64616(9)	0.38814(9)	0.70528(8)	8.44(2)	C(6)	0.0661(2)	0.3475(3)	0.8784(3)	5.46(7)
Cl(2)	0.59048(6)	0.04080(7)	0.89088(7)	5.31(2)	C(7)	0.2635(2)	0.4100(3)	0.7215(2)	4.46(6)
Cl(3)	0.79448(6)	0.21264(9)	0.91982(8)	6.85(2)	C(8)	0.3123(3)	0.5370(3)	0.6912(3)	6.47(8)
Cl(4)	0.36918(6)	0.33474(7)	1.06770(5)	5.31(2)	H(51)	0.140(2)	0.530(2)	0.846(2)	5.5
O(1)	0.5599(2)	0.1587(2)	0.6618(2)	7.84(6)	H(52)	0.194(2)	0.475(2)	0.973(2)	5.5
O(2)	0.6215(2)	0.3376(2)	1.0325(2)	5.46(4)	H(61)	0.090(2)	0.269(3)	0.930(2)	6.5
N(1)	0.4577(2)	0.3113(2)	0.8742(2)	3.77(4)	H(62)	-0.006(2)	0.386(3)	0.900(2)	6.5
N(2)	0.2700(2)	0.3980(2)	0.8500(2)	3.75(4)	H(63)	0.042(2)	0.325(3)	0.798(2)	6.5
C(1)	0.6045(2)	0.2310(3)	0.7359(3)	5.52(6)	H(71)	0.308(2)	0.340(2)	0.697(2)	6.0
C(2)	0.6378(2)	0.2025(3)	0.8678(2)	4.46(6)	H(72)	0.175(2)	0.397(3)	0.683(2)	6.0
C(3)	0.5704(2)	0.2938(2)	0.9380(2)	3.89(5)	H(81)	0.392(3)	0.548(3)	0.732(2)	7.5
C(4)	0.3690(2)	0.3521(2)	0.9178(2)	3.44(5)	H(82)	0.311(2)	0.549(3)	0.613(3)	7.5
C(5)	0.1656(2)	0.4474(3)	0.8915(2)	4.70(6)	H(83)	0.269(3)	0.616(3)	0.717(3)	7.5

Tab. 2. Bindungsabstände und Winkel in 7c

A - B	(pm)	A - B	(pm)
Cl(1) - C(1)	174.7(2)	N(2) - C(4)	131.4(2)
Cl(2) - C(2)	179.0(2)	N(2) - C(5)	147.1(2)
Cl(3) - C(2)	176.0(2)	N(2) - C(7)	147.7(2)
Cl(4) - C(4)	174.4(2)	C(1) - C(2)	151.8(3)
O(1) - C(1)	116.5(3)	C(2) - C(3)	155.3(3)
O(2) - C(3)	120.8(2)	C(5) - C(6)	151.6(3)
N(1) - C(3)	134.6(2)	C(7) - C(8)	149.6(3)
N(1) - C(4)	129.7(2)		

A - B - C	(°)	A - B - C	(°)
C(3) - N(1) - C(4)	124.3(2)	Cl(3) - C(2) - C(1)	110.0(1)
C(4) - N(2) - C(5)	125.5(2)	Cl(3) - C(2) - C(3)	111.6(1)
C(4) - N(2) - C(7)	118.6(2)	C(1) - C(2) - C(3)	111.5(2)
C(5) - N(2) - C(7)	115.8(2)	O(2) - C(3) - N(1)	131.1(2)
Cl(1) - C(1) - O(1)	122.5(2)	O(2) - C(3) - C(2)	120.3(2)
Cl(1) - C(1) - C(2)	111.4(2)	N(1) - C(3) - C(2)	108.6(2)
O(1) - C(1) - C(2)	126.1(2)	Cl(4) - C(4) - N(1)	121.6(1)
Cl(2) - C(2) - Cl(3)	108.8(1)	Cl(4) - C(4) - N(2)	116.4(1)
Cl(2) - C(2) - C(1)	108.3(1)	N(1) - C(4) - N(2)	121.7(2)
Cl(2) - C(2) - C(3)	106.6(1)	N(2) - C(7) - C(8)	111.8(2)
N(2) - C(5) - C(6)	112.0(2)		

rung. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von anderen Amidinverbindungen beschrieben⁶⁾.

Jedoch ist die Amidin-Gruppierung nicht vollständig planar, sondern die π -Systeme der Atome C(3) und C(4) bilden einen Winkel von 36° . Dies wird durch eine Abstoßung der Atome O(2) und Cl(4) bewirkt. Der O(2) \cdots Cl(4)-Abstand von 299.6(1) pm ist dennoch verkürzt im Vergleich zu der Summe der van der Waals-Radien (320 pm). Der O(2)–C(3)–N(1)-Winkel von $131.1(2)^\circ$ ist auffallend groß. Die Ethylgruppen haben eine gestaffelte Konformation.

Der kurze Abstand von 251 pm zwischen H(52) und Cl(4) entspricht einer schwachen intramolekularen Brücke. Die Packung zeigt keine intermolekularen Wechselwirkungen kürzer als die Summe der van der Waals-Radien der entsprechenden Atome.

Wir danken der *DEGUSSA Aktiengesellschaft* für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kupferblock, unkorrigiert. – IR-Spektren (KBr): Perkin-Elmer 398. – ¹H-NMR-Spektren (60 MHz, TMS interner Standard): Varian EM 360. – Massenspektren: Varian CH 7. – UV-Spektren (CHCl₃): Beckman DB-GT. – Elementaranalysen: Heraeus CHN-Rapid. – UV- und IR-Daten sind in Tab. 3, Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen in Tab. 4 enthalten.

5-Chlor-1,3-dihydro-N,N-diisopropyl-2,3-dioxo-2H-pyrano[4,3-b]azet-1-carboxamid (2a): 2.4 ml (25.0 mmol) Malonylchlorid in 30 ml absol. Dioxan werden bei Raumtemp. tropfenweise mit 4.7 g (37.5 mmol) Diisopropylcyanamid in 15 ml Dioxan versetzt und 7 d unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser und Chloroform gewaschen und getrocknet. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.26–1.36 (4 CH₃), 3.46–3.80 (2 CH), 11.3 (6-H).

7-Chlor-2-(dialkylamino)-4H,5H-pyrano[4,3-d]-1,3-oxazin-4,5-dione 1a–c

1a: 2.4 ml (25.0 mmol) Malonylchlorid in 25 ml absol. CH₂Cl₂ werden bei 50°C tropfenweise mit 1.5 g (12.0 mmol) Diisopropylcyanamid in 15 ml CH₂Cl₂ versetzt. Unter HCl-Entwicklung beginnt sofort ein Feststoff auszufallen, der nach Beendigung des Zutropfens abgesaugt, mit Ether nachgewaschen und aus Toluol umkristallisiert wird. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33–1.56 (4 CH₃), 4.00–4.95 (2 CH), 5.36 (8-H). – MS: m/z = 298/300 (M⁺).

1b, c: 2.4 ml (25.0 mmol) Malonylchlorid werden unter Kühlung im Eis-Kochsalz-Bad tropfenweise mit 12.0 mmol des Cyanamids versetzt. Die Umsetzung erfolgt spontan, es entsteht unter dunkelbrauner Verfärbung ein Feststoff. Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt, der Rückstand in Aceton gelöst und über Kieselgel (Laufmittel Toluol/Essigester 1:1) gereinigt. **1b**: Das Eluat wird eingeeengt und aus CHCl₃/Petrolether umkristallisiert. **1c**: Das Eluat wird eingeeengt, der Rückstand mit Toluol ausgekocht, mit Petrolether ausgefällt und mehrmals aus Tetrachlormethan umkristallisiert.

Pyrano-oxazindione 3a–c: 0.3 g (1.25 mmol) des 2-(Methylthio)pyrano-oxazindions **A** in 20 ml absol. CH₂Cl₂ werden mit 1.50 mmol des Amins versetzt und 2–8 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. **3a**: Das Produkt wird in Aceton aufgenommen, über Kieselgel gereinigt (Laufmittel Toluol/Essigester 1:1), das Eluat wird eingeeengt, das Produkt aus Ether/Petrolether umkristallisiert. **3b**: Der feste Rückstand wird

mit Wasser gerührt, abgesaugt, getrocknet und aus Toluol umkristallisiert. 3c: Das ölige Reaktionsprodukt wird mit Wasser gerührt, das Wasser wird dekantiert, das Öl in Ethanol heiß gelöst. Das ausfallende Reaktionsprodukt wird aus Toluol umkristallisiert.

Tab. 3. UV- und IR-Absorptionen

	λ_{\max} nm ($\epsilon \times 10^{-3}$) in CHCl_3		ν_{\max} (KBr) in cm^{-1}			
			CH	CO	CN	
1a	343 (25.3) 245 (14.1)	304 (15.9)	3090 2960	1735	1680	1640
1b	329 (22.7) 246 (13.1)	303 (19.8)	3030 2920	1760	1660	1620
1c	343 (29.5) 245 (18.0)	303 (20.2)	3090 2960	1730	1640	1580
2a	—	—	3050 2960	1780	1770	1670
3a	346 (15.4) 243 (5.2)	302 (10.2)	3080 2970	1790	1750	1600
3b	345 (15.8) 245 (8.9)	303 (11.1)	3080 2940	1785	1730	1625
3c	342 (17.8) 245 (7.3)	302 (11.9)	3080 2950	1780	1730	1605
4b	—	—	2910 2940		1710	1670
4d	—	—	2960 2910		1690	1660
4f	—	—	2930 2860		1720	1665
5d	267 (19.3)	—	2970 2840		1695	1675
5e	—	—	2940 2840		1690	1595
5f	—	—	2930 2870		1685	1610
6b	—	—	2980		1720	1660
6e	—	—	2920 2850	1760	1730	1670
7b	—	—	2970	1800	1770	1675
7c	333 (14.6)	244 (5.6)	2980 2920	1790	1765	1685
7d	—	—	2920 2850	1790	1770	1685
7f	—	—	2970	1795	1770	1675
8b	—	—	2990 2930		1735	1670
8c	—	—	2970 2920		1730	1670
8d	—	—	2970 2840		1720	1660
8f	—	—	3000 2880		1730	1670

Tab. 4. Namen, Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. (°C) (% Ausb.)	Eigenschaften, umkrist. aus	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	Analyse
1a	7-Chlor-2-(diisopropylamino)-4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyrano[4,3- <i>d</i>]-1,3-oxazin-4,5-dion	185,5 – 186 (25)	hellgelb, mikrokristallin, Toluol	C ₁₂ H ₁₅ ClN ₂ O ₄ (298.7)	Ber. 52.27 Gef. 51.97	5.06 5.49	9.38 9.29	
1b	7-Chlor-2-(dimethylamino)-4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyrano[4,3- <i>d</i>]-1,3-oxazin-4,5-dion	159 – 161 (19)	hellgelb, mikrokristallin, CHCl ₃ /Petrolether	C ₉ H ₇ ClN ₂ O ₄ (242.6)	Ber. 44.56 Gef. 44.28	2.91 3.12	11.55 11.54	
1c	7-Chlor-2-(diethylamino)-4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyrano[4,3- <i>d</i>]-1,3-oxazin-4,5-dion	190 – 191 (11)	gelbe Nadeln, CCl ₄	C ₁₁ H ₁₁ ClN ₂ O ₄ (270.7)	Ber. 48.81 Gef. 49.42	4.10 4.46	10.35 10.78	
2a	5-Chlor-1,3-dihydro- <i>N,N</i> -diisopropyl-2,3-dioxo-2 <i>H</i> -pyrano[4,3- <i>b</i>]azet-1-carboxamid	142 – 144 (38)	farblos, mikrokristallin, —	C ₁₃ H ₁₅ ClN ₂ O ₄ (298.7)	Ber. 52.27 Gef. 52.36	5.06 5.16	9.38 9.51	
3a	7-Chlor-2-(diisopropylamino)-4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyrano[3,4- <i>e</i>]-1,3-oxazin-4,5-dion	170 – 172 (9)	orangefarbene Nadeln, Ether/Petrolether	C ₁₂ H ₁₅ ClN ₂ O ₄ (298.7)	Ber. 52.27 Gef. 52.00	5.06 4.96	9.38 9.17	
3b	7-Chlor-2-(dimethylamino)-4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyrano[3,4- <i>e</i>]-1,3-oxazin-4,5-dion	164 – 167 (13)	gelb, kristallin, Toluol	C ₉ H ₇ ClN ₂ O ₄ (242.6)	Ber. 44.56 Gef. 44.84	2.91 2.90	11.55 11.36	
3c	7-Chlor-2-(diethylamino)-4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyrano[3,4- <i>e</i>]-1,3-oxazin-4,5-dion	116 – 117 (23)	hellgelb, mikrokristallin, CCl ₄	C ₁₁ H ₁₁ ClN ₂ O ₄ (270.7)	Ber. 48.81 Gef. 48.62	4.10 4.15	10.35 10.13	
4b	3-(Cyanacetyl)-1,1-dimethylharnstoff	153 – 154.5 (24)	farblos, kristallin, —	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂ (155.1)	Ber. 46.45 Gef. 46.22	5.85 5.90	27.08 26.81	
4d	<i>N</i> -(Cyanacetyl)-1-morpholincarboxamid	129 – 131 (29)	farblos, kristallin, —	C ₈ H ₁₁ N ₃ O ₃ (197.2)	Ber. 48.73 Gef. 48.82	5.62 5.60	21.31 21.54	
4f	<i>N</i> -(Cyanacetyl)-1-pyrrolidincarboxamid	164 – 165 (39)	farblose Blättchen, —	C ₈ H ₁₁ N ₃ O ₂ (181.2)	Ber. 53.03 Gef. 52.97	6.12 6.13	23.19 23.38	
5d	2,2-Dichlor- <i>N,N'</i> -bis[chlor(morpholino)methylen]malonamid	147 – 150 (66)	farblos, kristallin, Toluol	C ₁₃ H ₁₆ Cl ₄ N ₄ O ₄ (406.1)	Ber. 35.97 Gef. 36.03	3.71 3.79	12.91 12.94	
5e	2,2-Dichlor- <i>N,N'</i> -bis[chlor(piperidino)methylen]malonamid	69 – 71 (74)	farblos, kristallin, —	C ₁₅ H ₂₀ Cl ₄ N ₄ O ₂ (430.1)	Ber. 41.88 Gef. 41.63	4.69 4.95	13.02 12.74	
5f	2,2-Dichlor- <i>N,N'</i> -bis[chlor(1-pyrrolidiny)methylen]malonamid	97 – 99 (71)	farblos, kristallin, Toluol	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₄ N ₄ O ₂ (402.1)	Ber. 38.83 Gef. 38.57	4.01 4.14	13.93 13.85	

Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. (°C) (% Ausb.)	Eigenschaften, umkrist. aus	Summenformel (Molmasse)	C	H	N
6b	2,2-Dichlor- <i>N,N'</i> -bis(dimethylcarbamoyl)malonamid	150—151 (13)	farblos, mikrokristallin, Toluol	$C_9H_{16}Cl_2N_4O_4$ (313.1)	Ber. 34.52 Gef. 34.28	4.50 4.24	17.89 17.72
6e	2,2-Dichlor- <i>N,N'</i> -bis(piperidinocarbonyl)malonamid	142—144 (5)	farblos, mikrokristallin,	$C_{17}H_{22}Cl_2N_4O_4$ (361.3)	Ber. 45.81 Gef. 45.55	5.64 5.67	14.24 13.97
7b	2,2-Dichlor- <i>N</i> -[chlor(dimethylamino)methylen]malonamoylchlorid	60—62 (44)	farblos, kristallin,	$C_8H_{16}Cl_4N_2O_2$ (280.0)	Ber. 25.74 Gef. 25.48	2.16 2.42	10.01 10.21
7c	2,2-Dichlor- <i>N</i> -[chlor(diethylamino)methylen]malonamoylchlorid	56—58 (32)	farblos, kristallin,	$C_8H_{16}Cl_4N_2O_2$ (308.0)	Ber. 31.20 Gef. 31.18	3.27 3.27	9.10 8.99
7d	2,2-Dichlor- <i>N</i> -[chlor(morpholino)methylen]malonamoylchlorid	62—64 (47)	farblos, kristallin,	$C_8H_8Cl_4N_2O_3$ (322.0)	Ber. 29.84 Gef. 30.05	2.50 2.59	8.70 8.81
7f	2,2-Dichlor- <i>N</i> -[chlor(1-pyrrolidinyl)methylen]malonamoylchlorid	97—99 (43)	farblos, kristallin,	$C_8H_8Cl_4N_2O_2$ (306.0)	Ber. 31.40 Gef. 31.55	2.64 2.92	9.16 9.41
8b	3-(Dichloracetyl)-1,1-dimethylharnstoff	107—109 (60)	farblos, kristallin, Ether	$C_5H_8Cl_2N_2O_2$ (199.0)	Ber. 30.17 Gef. 29.96	4.05 4.08	14.07 14.12
8c	3-(Dichloracetyl)-1,1-diethylharnstoff	115—118 (42)	farblos, kristallin, Ether	$C_7H_{10}Cl_2N_2O_2$ (227.1)	Ber. 37.02 Gef. 36.86	5.33 5.59	12.34 12.11
8d	<i>N</i> -(Dichloracetyl)-1-morpholinocarbonyloxamid	138—139 (50)	farblos, kristallin, Ether	$C_7H_{10}Cl_2N_2O_3$ (241.1)	Ber. 34.88 Gef. 34.76	4.18 4.22	11.62 11.38
8f	<i>N</i> -(Dichloracetyl)-1-pyrrolidincarbonyloxamid	141—143 (47)	farblos, kristallin, Ether	$C_7H_{10}Cl_2N_2O_2$ (225.1)	Ber. 37.36 Gef. 37.10	4.48 4.53	12.45 12.48

Allgemeine Darstellung der Carboxamide 4b, d, f: 2.07 g (20.0 mmol) Cyanacetylchlorid in 20 ml absol. Toluol werden tropfenweise mit 20.0 mmol des Cyanamids bei Raumtemp. versetzt und 36 h gerührt. Das braune Reaktionsgemisch wird über Kieselgel (Laufmittel Toluol/Essigester 1:1) gereinigt. Nach dem Einengen fällt das hellgelbe Produkt aus. — ¹H-NMR (CDCl₃): **4d**: δ = 3.40–3.86 (4CH₂-Morpholin), 4.00 (–CH₂–CO–), 10.30 (NH). — **4f**: δ = 1.76–2.06 (C–CH₂), 3.26–3.60 (N–CH₂), 4.10 (CH₂–CN), 9.90 (NH).

Allgemeine Darstellung der 2,2-Dichlormalonamide 5d–f: 4.4 g (21.0 mmol) Dichlormalonylchlorid in 20 ml absol. Toluol werden mit 42.0 mmol des Cyanamids versetzt und 6–8 h unter Rückfluß erhitzt (**5d, e**) oder 2 d bei Raumtemp. gerührt (**5f**). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird ein Öl erhalten, das im Kühlschrank zu kristallisieren beginnt. **5d**: Das Produkt wird aus Toluol umkristallisiert. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.50–3.73 (CH₂). **5e**: Das Produkt wird in Aceton aufgenommen, dabei bleibt ein unlöslicher Rückstand (→ **6e**), die klare Lösung wird über Kieselgel gereinigt (Toluol/Essigester 1:1). Nach dem Einengen kristallisiert das Produkt aus. **5f**: Das Produkt wird aus Toluol umkristallisiert.

Bis-Harnstoff 6b: 2.2 g (10.5 mmol) Dichlormalonylchlorid in 20.0 ml absol. Toluol werden mit 1.47 g (21 mmol) Dimethylcyanamid versetzt und 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen kristallisiert in der Kälte ein Feststoff aus, der nach dem Absaugen wieder flüssig wird. Das ölige Produkt wird heiß in Toluol aufgenommen, beim Abkühlen kristallisiert der Harnstoff aus.

Bis-Harnstoff 6e: Wie bei Verbindung **5e** beschrieben wird das Reaktionsprodukt in Aceton aufgenommen; der unlösliche Feststoff ist das analysenreine Produkt **6e**.

Allgemeine Darstellung der 2,2-Dichlor-N-[chlor(dialkylamino)methylen]malonamoylchloride 7b–d, f: 2.2 g (10.5 mmol) Dichlormalonylchlorid in 20 ml absol. Ether und 10.5 mmol des Cyanamids werden 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird eingeeengt, mit Petrolether bis zur Trübung versetzt. In der Kälte kristallisieren die analysenreinen Produkte aus. **7b**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10–1.43 (CH₃), 3.40–3.80 (CH₂). MS: kein Molpeak, m/z = 160/162; 134/136.

Allgemeine Darstellung der N-(Dichloracetyl)carboxamide 8b–d, f: 2.2 g (10.5 mmol) Dichlormalonylchlorid in absol. Ether und 10.5 mmol des Cyanamids werden 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird eingeeengt, mit Petrolether versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird 30–60 min an der Luft stehengelassen und dann aus Ether umkristallisiert. **8c**: ¹H-NMR (CDCl₃, [D₆]DMSO): δ = 1.00–1.26 (CH₃), 3.13–3.43 (CH₂), 6.62 (CH), 9.80–10.05 (NH).

¹) J. Nenninger, Teil der geplanten Dissertation, Univ. Frankfurt/Main 1985.

²) J. A. Elvidge und J. Al-Rawi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 2432.

³) W. Ried, J. Nenninger und J. W. Bats, Chem. Ber. **116**, 3725 (1983).

⁴) W. Ried, J. Nenninger und J. W. Bats, Chem. Ber. **118**, 1371 (1985).

⁵) P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M. M. Woolfson, MULTAN 80 Program System (1980).

⁶) W. Ried, H. Dietschmann und J. W. Bats, Acta Crystallogr., Sect B **37**, 2248 (1981).