

# Reaktionen der Dicyanessigsäureester mit Alkoholen, Thiolen und Halogenwasserstoffsäuren

Richard Neidlein\* und Danijel Kikelj<sup>1)</sup> \*)

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 364, 6900 Heidelberg

Eingegangen am 8. April 1988

Dicyanessigsäureester **1** oder deren Alkalisalze **1a** reagieren mit überschüssigen Halogenwasserstoffsäuren zu den 3-Amino-3-halogen-2-cyanacrylsäureestern **2**. Bei der Reaktion von **1** mit Alkoholen unter Rückfluß werden 3-Alkoxy-3-amino-2-cyanacrylsäureester **3a–c** und **4a** gebildet. Mit Thiolen entstehen die entsprechenden 3-(Alkyl-/Arylthio)-3-amino-2-cyanacrylsäureester **3j, k** und 3-(Alkyl-/Arylthio)-3-amino-2-cyanthioacrylsäure-S-alkyl/arylester **4b, c**. **2**, **3** und **4** weisen eine Enaminstruktur mit *cis*-ständiger Amino- und Estergruppe auf.

Dicyanessigsäureester **1** sind eine leicht zugängliche Verbindungsklasse, die aber trotz ihrer einfachen Struktur bisher kaum untersucht wurde. Zur Herstellung der Alkalisalze von **1**, aus denen durch Ansäuern die freien Dicyanessigsäureester freigesetzt werden können, eignen sich die folgenden Methoden: Umsetzung der Malononitrilsalze mit Chlorameisensäureestern<sup>2–8)</sup> oder mit Cyanameisensäureestern<sup>9–11)</sup> sowie Umsetzung der Cyanessigsäureester-Salze mit Cyansäurearylestern<sup>12–14)</sup>. In der Literatur findet man nur spärliche Hinweise<sup>2–4, 14–16)</sup> auf die chemischen Reaktivitäten dieser Substanzklasse, die jedoch ein beachtliches synthetisches Potential besitzen sollte. Im folgenden wird über die Reaktionen der Dicyanessigsäureester mit Alkoholen, Thiolen und Halogenwasserstoffsäuren berichtet.

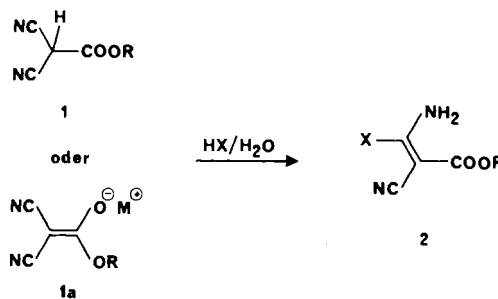
## Reaktionen der Dicyanessigsäureester **1** mit Halogenwasserstoffsäuren

Werden Dicyanessigsäureester **1** oder ihre Alkalisalze **1a** in überschüssigen Halogenwasserstoffsäuren gelöst, so erhält man in hohen Ausbeuten durch glatte Reaktion bei Raumtemperatur 3-Amino-3-halogen-2-cyanacrylsäureester **2a–k** (Tab. 1). Die Addition von HX findet immer nur an einer Cyanogruppe statt; auch bei längeren Reaktionszeiten wurde keine Addition des zweiten Moleküls HX beobachtet. Es ist merkwürdig, daß in keinem Fall die entsprechenden Salze isoliert wurden. Auch aus konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren fallen die Ester **2** in nichtprotonierter Form an. Die Tatsache, daß dieselben Reaktionsprodukte sowohl aus freien Dicyanessigsäureestern als auch aus deren Alkalisalzen mit überschüssigen Halogenwasserstoffsäuren erhalten werden, verkürzt den Weg zu den Ausgangssubstanzen und macht die Reaktion durch Verwendung ihrer

## Reactions of Dicyanoacetic Acid Esters with Alcohols, Thiols, and Hydrohalogenic Acids

Dicyanoacetic acid esters **1** or their alkali salts **1a** react with hydrohalogenic acids to yield the 3-amino-3-halogen-2-cyanoacrylates **2**. The reactions of **1** with alcohols at reflux temperatures lead to the formation of the 3-alkoxy-3-amino-2-cyanoacrylates **3a–c** and **4a**. With thiols the corresponding 3-(alkyl/arylthio)-3-amino-2-cyanoacrylates **3j–k** and S-alkyl/aryl 3-(alkyl/arylthio)-3-amino-2-cyanothioacrylates **4b, c** are obtained. **2**, **3**, and **4** possess an enamine structure with *cis* orientation of the amino and ester groups.

Alkalisalze auch auf instabile Dicyanessigsäureester anwendbar.



Tab. 1. Aus Alkalisalzen **1a** der Dicyanessigsäureester synthetisierte 3-Amino-3-halogen-2-cyanacrylsäureester **2**

Verbindung	X	R	Schmp. [°C]	% Ausb.
<b>2a</b>	Cl	Methyl	180	84
<b>2b</b>	Cl	Ethyl	169	78
<b>2c</b>	Cl	Phenyl	181	64
<b>2d</b>	Cl	4-Nitrophenyl	176	74
<b>2e</b>	Cl	2,2,2-Trichlorethyl	169	90
<b>2f</b>	Cl	Benzyl	139	91
<b>2g</b>	Br	Methyl	170	76
<b>2h</b>	Br	Ethyl	153	79
<b>2i</b>	Br	2,2,2-Trichlorethyl	173	75
<b>2j</b>	I	Methyl	167	76
<b>2k</b>	I	Ethyl	170	85

Die Verbindung **2b** wurde bereits von Middleton et al.<sup>15)</sup> durch Reaktion von Dicyaneten-diethylacetal mit Chlorwasserstoff erhalten. Dem Umsetzungsprodukt wurde jedoch die Imidchloridform zugeschrieben, die sich später als falsch erwiesen hat. Allenstein et al.<sup>16)</sup> haben IR-spektro-

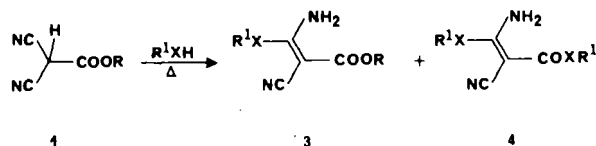
\*) Neue Anschrift: Univerza E. Kardelj Ljubljana, VTOZD Farmacija, Aškerčeva 9, YU-6100 Ljubljana, Jugoslawien

skopisch nachgewiesen, daß sich bei der Reaktion zwischen Dicyanoketen-diethylacetal und Chlorwasserstoff 3-Amino-3-chloracrylsäure-ethylester gebildet hat. Das sind bislang die einzigen Veröffentlichungen über 3-Amino-3-halogen-2-cyanacrylsäureester.

### Reaktionen der Dicyanessigsäureester **1** mit Alkoholen und Thiolen

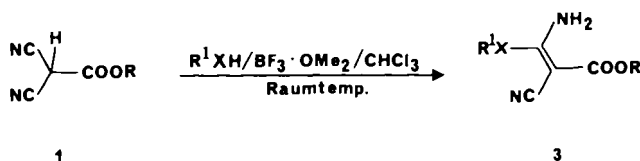
Die Addition von Alkoholen an Dicyanessigsäureester erfolgte durch Erhitzen unter Rückfluß in überschüssigen Alkoholen ohne Säure- oder Base-Zugabe. Neben 3-Alkoxy-3-amino-2-cyanacrylsäureestern **3a–c** wurde im Fall der unterschiedlichen Alkoholreste **R** und **R'** (Tab. 2) auch das Produkt der Umesterung **4a** isoliert. Die Reaktionen von **1** mit Thiolen verliefen unter gleichen Bedingungen jedoch langsamer und führten zu den 3-(Butylthio)- und 3-(Phenylthio)-3-amino-2-cyanacrylsäureestern **3j, k** bzw. 3-(Alkylthio)- und 3-(Phenylthio)-3-amino-2-cyanthioacrylsäure-Estern **4b–c**. Die Auftrennung der Reaktionsprodukte erfolgte in allen Fällen säulenchromatographisch.

Unter Bortrifluorid–Dimethylether-Katalyse in Chloroform erfolgten die Additionsreaktionen von Alkoholen



Tab. 2. Reaktionen von Dicyanessigsäureestern **1** mit Alkoholen und Thiolen

R	R'	X	Rückfluß [h]	Verb.	% Ausb.	Verb.	% Ausb.
Me	Me	O	2	<b>3a</b>	75	–	–
Et	Et	O	2	<b>3b</b>	74	–	–
Me	nBu	O	5	<b>3c</b>	24	<b>4a</b>	17
Me	nBu	S	5	<b>3j</b>	23	<b>4b</b>	30
Me	Ph	S	12	<b>3k</b>	17	<b>4c</b>	10



Tab. 3. Reaktionen von Dicyanessigsäureestern **1** mit Alkoholen und Thiolen unter Bortrifluorid–Dimethylether-Katalyse

Verbindung No.	R	R'	X	Schmp. [°C]	% Ausb.
<b>3a</b>	Me	Me	O	211	83
<b>3d</b>	Me	Et	O	169	82
<b>3e</b>	Et	Me	O	208	89
<b>3f</b>	Me	Ph	O	116	50
<b>3g</b>	CH <sub>2</sub> Ph	Me	O	158	80
<b>3h</b>	Me	[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl	O	137	63
<b>3l</b>	Me	Et	S	153	33

und Thiolen an **1** unter Bildung von **3** mit guten Ausbeuten schon bei Raumtemperatur. Die Umesterung blieb unter diesen Reaktionsbedingungen aus (Tab. 3).

Ähnliche Produkte wurden bereits von Grigat et al.<sup>14)</sup> sowie von Martin et al.<sup>17)</sup> durch Umsetzungen von Cyanessigsäureestern mit Cyansäureestern erhalten. Martin und Mitarbeiter, die auf diese Weise auch ein der Verbindung **3b** identisches Produkt erhielten, schlugen aufgrund der NMR- und IR-Spektren für diese Verbindungen die Aminoethylenstruktur vor.

### Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen **2**, **3**, und **4**

Die IR-Spektren der Additionsprodukte **2** stimmen mit dem von Allenstein et al.<sup>16)</sup> diskutierten IR-Spektrum von **2b** gut überein. Ebenso entsprechen die IR-Daten der Alkoholaddukte **3a–h** und **4a** den Angaben von Martin et al.<sup>17)</sup>. Charakteristisch für die Verbindungen **2–4** ist das Auftreten von zwei intensiven Absorptionsbanden zwischen 3160 und 3400 cm<sup>-1</sup> und einer nach niederen Wellenzahlen verschobenen Nitril-Bande (2200–2210 cm<sup>-1</sup>). Im Bereich zwischen 1500 und 1800 cm<sup>-1</sup> weisen die HX-Addukte **2** und die Alkoholaddukte **3a–h** sowie **4a** drei intensive Banden (1495–1520, 1610–1645 und 1660–1695 cm<sup>-1</sup>) auf. Die Thiol-Addukte **3j, k** und **l** zeigen in diesem Bereich nur zwei Absorptionsbanden bei 1610 und 1690 cm<sup>-1</sup>, die durch Umesterung entstandenen Thiol-Addukte **4b** und **4c** sogar nur eine bei 1590 cm<sup>-1</sup>.

Typisch für die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **2**, **3** und **4** ist das Vorkommen der zwei getrennten Signale von beiden Aminoprotonen. Durch eingehende NMR-Untersuchungen [<sup>1</sup>H(<sup>1</sup>H)-NOE-Differenzspektroskopie, <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H)-NOE-Differenzspektroskopie, <sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie, temperaturabhängige NMR-Spektren], über die an anderer Stelle ausführlich berichtet wird<sup>18)</sup>, wurde festgestellt, daß in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren die beiden zwischen 6 und 10 ppm liegenden breiten Signale tatsächlich von den Wasserstoffen am Stickstoffatom der Aminogruppe verursacht sind. Ebenso zeigten die NMR-Untersuchungen die *cis*-Anordnung der Amino- und Estergruppe, die durch eine Wasserstoff-Brückenbindung zwischen dem Carbonylsauerstoffatom und einem Wasserstoffatom der Aminogruppe stabilisiert wird.

Wir danken der *BASF Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie*, der *Volkswagenstiftung* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. *W. Kramer*, *G. Beutel* sowie Frau *G. Baumann* für die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, den Herren *H. Rudy*, *P. Weyrich* und *G. Beutel* für Massenspektren und Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien. D.K. dankt dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Stipendium.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. – UV/VIS-Spektren: DMR 4 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: HX-90 E (90 MHz, <sup>1</sup>H-NMR) und WM 250

(250 MHz für  $^1\text{H}$  und 62.89 MHz für  $^{13}\text{C}$ ) der Fa. Bruker, Karlsruhe. — Massenspektren: MAT 311 A und MAT 44 der Fa. Varian, Bremen. — Elementaranalysen: Automatischer C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus, Hanau. — Die Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und gereinigt.

**3-Amino-3-chlor-2-cyanacrylsäure-methylester (2a):** Eine Suspension von 4.86 g (30 mmol) Kaliumsalz des Dicyanessigsäure-methylesters in 20 ml Wasser wird mit 40 ml wässriger 37proz. Chlorwasserstoffsäure versetzt. Die Ausgangssubstanz geht allmählich in Lösung, und nach 5–10 min scheidet sich das Produkt in Form farbloser Kristalle ab. Nach 10 h bei Raumtemp. wird es abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert: 4.05 g (84%) farblose **2a**, Schmp. 180°C. — IR (KBr): 3320  $\text{cm}^{-1}$ , 3165, 3120 ( $\text{NH}_2$ ), 2230 (CN), 1695 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.82$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 6.22 (s, 1H, NH); 9.31 (s, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 52.3$  (q,  $\text{CH}_3$ ); 74.6 (s, C-2); 116.5 (s, CN); 160.5 (s, C-3); 167.3 (s, C-1). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 235 nm sh (3.466), 272 (4.152). — MS (100 eV, 60°C):  $m/z$  (%) = 162 (10), 160 ( $\text{M}^+$ , 29), 129 ( $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$ , 57), 59 (100).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_2$  (160.6) Ber. C 37.40 H 3.14 N 17.45  
Gef. C 37.60 H 3.04 N 17.70

**3-Amino-3-chlor-2-cyanacrylsäure-ethylester (2b):** Aus 5.29 g (30 mmol) Kaliumsalz des Dicyanessigsäure-ethylesters in 20 ml Wasser und 40 ml wässriger 37proz. Chlorwasserstoffsäure in Analogie zu **2a**; 4.07 g (78%) **2b**, farblose Kristalle (aus Chloroform), Schmp. 169°C (Lit.<sup>19</sup> 169–170°C). — IR (KBr): 3310  $\text{cm}^{-1}$ , 3260, 3180 ( $\text{NH}_2$ ), 2220 (CN), 1685 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.36$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.28 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 6.16 (s, 1H, NH); 9.38 (s, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 14.9$  (q,  $\text{CH}_3$ ); 62.2 (t,  $\text{CH}_2$ ); 75.6 (s, C-2); 117.4 (s, CN); 161.0 (s, C-3); 167.4 (s, C-1). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 235 nm sh (3.514), 272 (4.167). — MS (100 eV, 60°C):  $m/z$  (%) = 176 (20), 174 ( $\text{M}^+$ , 64), 146 (100), 129 ( $[\text{M} - \text{OCH}_2\text{CH}_3]^+$ , 60).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_2$  (174.6) Ber. C 41.28 H 4.04 N 16.05  
Gef. C 41.22 H 4.03 N 15.64

**3-Amino-3-chlor-2-cyanacrylsäure-phenylester (2c):** Aus 2.08 g (10 mmol) Natriumsalz des Dicyanessigsäure-phenylesters in 20 ml Wasser und 40 ml wässriger 37proz. Chlorwasserstoffsäure analog **2a**; 1.42 g (64%) **2c**, farblose Kristalle (aus Chloroform), Schmp. 181°C. — IR (KBr): 3310  $\text{cm}^{-1}$ , 3250, 3160 ( $\text{NH}_2$ ), 2220 (CN), 1695 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.24$  (s, 1H, NH); 7.17 (dd, 2H, H-aromat.); 7.28 (dd, 1H, H-aromat.); 7.42 (dd, 2H, H-aromat.); 9.31 (s, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 74.4$  (s, C-2); 116.3 (s, CN); 122.7, 126.8, 130.2 (d, C-aromat.); 151.4 (s, C-aromat.); 161.5 (s, C-3); 165.6 (s, C-1). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 240 nm sh (3.795), 275 (4.221). — MS (100 eV, 110°C):  $m/z$  (%) = 224 (7), 222 ( $\text{M}^+$ , 20), 129 (14), 94 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_2$  (222.6) Ber. C 53.95 H 3.17 N 12.58  
Gef. C 53.74 H 3.27 N 12.43

**3-Amino-3-chlor-2-cyanacrylsäure-(4-nitrophenyl)ester (2d):** Aus 2.53 g (10 mmol) Kaliumsalz des Dicyanessigsäure-4-nitrophenylesters in 20 ml Wasser in 40 ml wässriger 37proz. Chlorwasserstoffsäure analog **2a**; 1.98 g (74%) **2d**, farblose Kristalle (aus Acetonitril), Schmp. 176°C. — IR (KBr): 3280  $\text{cm}^{-1}$ , 3200 ( $\text{NH}_2$ ), 2230 (CN), 1700 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.36$  (s, 1H, NH); 7.38 (d, 2H, H-aromat.); 8.32 (d, 2H, H-aromat.); 9.23 (s, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 74.1$  (s, C-2); 116.0 (s, CN); 123.9, 125.9 (d, C-aromat.); 146.5, 156.1 (s, C-aromat.); 162.1 (s, C-3); 164.8 (s, C-1). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 240 nm sh (3.878), 282 (4.352). — MS (100 eV, 140°C):  $m/z$  (%) = 267 ( $\text{M}^+$ , 3), 131 (31), 129 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}_4$  (267.6) Ber. C 44.88 H 2.26 N 15.70  
Gef. C 44.59 H 2.34 N 15.43

**3-Amino-3-chlor-2-cyanacrylsäure-(2,2,2-trichlorethyl)ester (2e):** Aus 2.80 g (10 mmol) Kaliumsalz des Dicyanessigsäure-(2,2,2-trichlorethyl)esters in 20 ml Wasser und 40 ml wässriger 37proz. Chlorwasserstoffsäure analog **2a**; 2.50 g (90%), **2e**, farblose Kristalle (aus Chloroform), Schmp. 169°C. — IR (KBr): 3320  $\text{cm}^{-1}$ , 3240, 3175 ( $\text{NH}_2$ ), 2220 (CN), 1695 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.86$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 6.37 (s, 1H, NH); 9.24 (s, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 73.8$  (s, C-2); 74.3 (t,  $\text{CH}_2$ ); 96.0 (s,  $\text{CCl}_3$ ); 115.6 (s, CN); 161.8 (s, C-3), 165.3 (s, C-1). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 235 nm sh (3.637), 275 (4.126). — MS (100 eV, 100°C):  $m/z$  = 278 (13), 276 ( $\text{M}^+$ , 10), 131 (40), 129 (100).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2$  (277.9) Ber. C 25.93 H 1.45 N 10.08  
Gef. C 25.79 H 1.58 N 9.97

**3-Amino-3-chlor-2-cyanacrylsäure-benzylester (2f):** Aus 4.44 g (20 mmol) Natriumsalz des Dicyanessigsäure-benzylesters in 40 ml Wasser und 80 ml wässriger 37proz. Chlorwasserstoffsäure in Analogie zu **2a**; 4.31 g (91%) **2f**, farblose Kristalle (aus Chloroform), Schmp. 139°C. — IR (KBr): 3320  $\text{cm}^{-1}$ , 3150 ( $\text{NH}_2$ ), 2220 (CN), 1685 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.26$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 6.16 (s, 1H, NH); 7.30–7.45 (m, 5H, H-aromat.); 9.31 (s, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 66.9$  (t,  $\text{CH}_2$ ); 76.1 (s, C-2); 115.6 (s, CN); 127.9, 128.4, 128.6 (d, C-aromat.); 135.3 (s, C-aromat.); 159.8 (s, C-3); 166.2 (s, C-1). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 240 nm sh (3.660), 272 (4.157) nm. — MS (100 eV, 120°C):  $m/z$  (%) = 238 (6), 236 ( $\text{M}^+$ , 19), 201 ( $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ , 15), 91 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_2$  (236.7) Ber. C 55.83 H 3.83 N 11.84  
Gef. C 55.82 H 3.89 N 11.74

**3-Amino-3-brom-2-cyanacrylsäure-methylester (2g):** Zu einer Suspension von 3.24 g (20 mmol) Kaliumsalz des Dicyanessigsäure-methylesters in 10 ml Wasser werden 20 ml 48proz. wässriger Bromwasserstoffsäure gegeben. Die Ausgangssubstanz löst sich, und nach kurzer Zeit scheiden sich die ersten Kristalle des Produktes aus der klaren Lösung ab. Nach 10 h bei Raumtemp. wird der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wird aus Chloroform umkristallisiert: 3.12 g (76%) farbloser **2g**, Schmp. 170°C. — IR (KBr): 3300  $\text{cm}^{-1}$ , 3160, 3100 ( $\text{NH}_2$ ), 2220 (CN), 1695 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.82$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 6.24 (s, 1H, NH); 9.57 (s, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 52.3$  (q,  $\text{CH}_3$ ); 77.9 (s, C-2); 117.9 (s, CN); 152.0 (s, C-3); 167.3 (s, C-1). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 225 nm sh (3.679), 275 (4.112). — MS (100 eV, 80°C):  $m/z$  (%) = 206 (12), 204 ( $\text{M}^+$ , 12), 173 ( $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$ , 6), 125 (100).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{BrN}_2\text{O}_2$  (205.0) Ber. C 29.29 H 2.46 N 13.66  
Gef. C 29.24 H 2.48 N 13.38

**3-Amino-3-brom-2-cyanacrylsäure-ethylester (2h):** Aus 3.52 g (20 mmol) Kaliumsalz des Dicyanessigsäure-ethylesters in 10 ml Wasser und 20 ml wässriger 48proz. Bromwasserstoffsäure in Analogie zu **2g**; 3.44 g (79%) **2h**, farblose Kristalle (aus Chloroform), Schmp. 153°C. — IR (KBr): 3320  $\text{cm}^{-1}$ , 3240, 3170 ( $\text{NH}_2$ ), 2210 (CN), 1690 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.34$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.27 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 6.34 (s, 1H, NH); 9.61 (s, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 14.5$  (q,  $\text{CH}_3$ ); 61.6 (t,  $\text{CH}_2$ ); 78.2 (s, C-2); 117.9 (s, CN); 152.0 (s, C-3); 167.0 (s, C-1). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 230 nm sh (3.669), 275 (4.123). — MS (100 eV, 80°C):  $m/z$  (%) = 220 (5), 218 ( $\text{M}^+$ , 6), 139 (68), 111 (100).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O}_2$  (219.0) Ber. C 32.90 H 3.22 N 12.79  
Gef. C 32.88 H 3.15 N 12.77

**3-Amino-3-brom-2-cyanacrylsäure-(2,2,2-trichlorethyl)ester (2i):** Aus 5.59 g (20 mmol) Kaliumsalz des Dicyanessigsäure-(2,2,2-trichlorethyl)esters in 10 ml Wasser und 20 ml 48proz. wässriger Bromwasserstoffsäure analog **2g**; 4.83 g (75%) **2i**, farblose Kristalle

(aus Chloroform), Schmp. 173°C. — IR (KBr): 3320 cm<sup>-1</sup>, 3240, 3170 (NH<sub>2</sub>), 2210 (CN), 1690 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.86 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 6.41 (s, 1H, NH); 9.48 (s, 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 74.3 (t, CH<sub>2</sub>); 77.0 (s, C-2); 96.0 (s, CCl<sub>3</sub>); 117.0 (s, CN); 153.5 (s, C-3); 165.2 (s, C-1). — UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 230 nm, sh (3.831), 275 (4.060). — MS (100 eV, 105°C): *m/z* (%) = 324 (11), 322 (17), 320 (M<sup>+</sup>, 9), 173 (100).

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrCl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (322.4) Ber. C 22.35 H 1.25 N 8.69  
Gef. C 22.41 H 1.38 N 8.59

**3-Amino-2-cyan-3-iodacrylsäure-methylester (2j)**: Eine Suspension von 3.24 g (20 mmol) Kaliumsalz des Dicyanessigsäure-methylesters in 10 ml Wasser wird mit 20 ml 57proz. Iodwasserstoffsäure versetzt. Nach 3–5 min wird die nach Auflösen der Ausgangsverbindung zuerst klare Lösung trüb, und das Produkt fällt allmählich aus. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemp. unter Lichtausschluß 10 h stehengelassen. Der Niederschlag wird danach abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach Trocknen aus Chloroform umkristallisiert: 3.83 g (76%) farbloses **2j**, Schmp. 167°C. — IR (KBr): 3300 cm<sup>-1</sup>, 3160 (NH<sub>2</sub>), 2220 (CN), 1690 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 6.13 (s, 1H, NH); 9.90 (s, 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 52.6 (q, CH<sub>3</sub>); 84.3 (s, C-2); 121.4 (s, CN); 131.4 (s, C-3); 167.1 (s, C-1). — UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 240 nm sh (3.864), 275 (4.033). — MS (100 eV, 100°C): *m/z* (%) = 252 (M<sup>+</sup>, 31), 221 ([M - OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 6), 125 (100).

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (252.0) Ber. C 23.83 H 2.00 N 11.12  
Gef. C 23.88 H 2.04 N 10.98

**3-Amino-2-cyan-3-iodacrylsäure-ethylester (2k)**: Aus 3.52 g (20 mmol) Kaliumsalz des Dicyanessigsäure-ethylesters in 10 ml Wasser und 20 ml 57proz. Iodwasserstoffsäure analog **2j**; 4.49 g (85%) **2k**, farblose Kristalle (aus Chloroform), Schmp. 170°C. — IR (KBr): 3320 cm<sup>-1</sup>, 3170 (NH<sub>2</sub>), 2210 (CN), 1680 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.34 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 4.26 (q, 2H, CH<sub>2</sub>); 6.12 (s, 1H, NH); 9.92 (s, 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 14.6 (q, CH<sub>3</sub>); 61.9 (t, CH<sub>2</sub>); 84.5 (s, C-2); 121.4 (s, CN); 131.3 (s, C-3); 166.7 (s, C-1). — UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 240 nm (3.905), 275 (3.991). — MS (100 eV, 80°C): *m/z* (%) = 266 (M<sup>+</sup>, 40), 221 ([M - OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 10), 111 (100).

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (266.0) Ber. C 27.09 H 2.65 N 10.53  
Gef. C 27.15 H 2.74 N 10.47

### 3-Amino-2-cyan-3-methoxyacrylsäure-methylester (3a)

**Methode A**: Eine Lösung von 6.20 g (50 mmol) Dicyanessigsäure-methylester in 50 ml Methanol wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fällt das farblose kristalline **3a** aus. Das Produkt ist in den meisten Fällen analysenrein; es kann aus Methanol umkristallisiert werden. Ausb. 5.85 g (75%).

**Methode B**: Einer Lösung von 1.24 g (10 mmol) Dicyanessigsäure-methylester in 20 ml wasserfreiem Chloroform werden nacheinander 1.14 g (10 mmol) Bortrifluorid-Dimethylether und 0.32 g (10 mmol) Methanol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 48 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit 20 ml Diethylether versetzt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.17 g (75%), Schmp. 211°C. — IR (KBr): 3300 cm<sup>-1</sup>, 3175 (NH<sub>2</sub>), 2220 (CN), 1680 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 3.61 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.94 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 8.84 (s, 1H, NH); 9.08 (s, 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 50.8 (q, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 56.5 (q, OCH<sub>3</sub>); 57.2 (s, C-2); 117.4 (s, CN); 168.4 (s, C-1); 171.8 (s, C-3). — UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 202 nm (4.070), 255 (4.260). — MS (100 eV, 85°C): *m/z* (%) = 156 (M<sup>+</sup>, 60), 125 ([M - OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 97 (32).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (156.1) Ber. C 46.15 H 5.16 N 17.94  
Gef. C 46.10 H 4.89 N 17.94

**3-Amino-2-cyan-3-ethoxyacrylsäure-ethylester (3b)**: Die Lösung von 6.90 g (50 mmol) Dicyanessigsäure-ethylester in 50 ml Ethanol wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert; 6.81 g (74%) farbloses **3b**, Schmp. 141°C, (Lit.<sup>17</sup>) 141–142°C. — IR (KBr): 3300 cm<sup>-1</sup>, 3160 (NH<sub>2</sub>), 2210 (CN), 1670 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 1.22 (t, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.32 (t, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.12 (q, 2H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 4.28 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>); 8.80 (s, 1H, NH); 9.12 (s, 1H, NH). — UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 202 nm (4.060), 255 (4.251). — MS (100 eV, 98°C): *m/z* (%) = 184 (M<sup>+</sup>, 28), 128 (100), 110 (54).

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 51.82 H 6.53 N 14.84

**3-Amino-3-butoxy-2-cyanacrylsäure-methylester (3c) und 3-Amino-3-butoxy-2-cyanacrylsäure-butylester 4a**: 1.24 g (10 mmol) Dicyanessigsäure-methylester in 10 ml *n*-Butanol werden 5 h unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige *n*-Butanol wird i. Vak. abdestilliert und der Rest durch SC (Kieselgel; Diethylether) getrennt; 0.48 g (24%) farbloses **3c**, Schmp. 133°C (aus Diethylether/Chloroform 5:1), und 0.41 g (17%) farbloses **4a**, Schmp. 103°C (aus Diethylether/Chloroform 5:1).

**3c**: IR (KBr): 3300 cm<sup>-1</sup>, 3180 (NH<sub>2</sub>), 2215 (CN), 1670 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.98 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.52 (sext, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.82 (quint, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.77 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.18 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>); 5.90 (s, 1H, NH); 9.35 (s, 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.6 (q, CH<sub>3</sub>); 18.8 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 30.4 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 51.5 (q, OCH<sub>3</sub>); 59.4 (s, C-2); 69.1 (t, OCH<sub>2</sub>); 117.9 (s, CN); 169.5 (s, C-1); 172.0 (s, C-3). — UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 202 nm (4.036), 255 (4.286). — MS (100 eV, 60°C): *m/z* (%) = 198 (M<sup>+</sup>, 20), 142 (100).

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 54.42 H 7.18 N 13.85

**4a**: IR (KBr): 3210 cm<sup>-1</sup>, 3180 (NH<sub>2</sub>), 2210 (CN), 1670 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.98 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.42 (sext, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.51 (sext, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.66 (quint, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.81 (quint, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 4.17 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>); 4.19 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>); 6.18 (s, 1H, NH); 9.40 (s, 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.6, 13.7 (q, CH<sub>3</sub>); 18.8, 19.1 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 30.4, 30.9 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 59.7 (s, C-2); 64.2, 68.9 (t, OCH<sub>2</sub>); 117.7 (s, CN); 169.2 (s, C-1); 171.9 (s, C-3). — UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 202 nm (4.056), 255 (4.313). — MS (100 eV, 70°C): *m/z* (%) = 240 (M<sup>+</sup>, 14), 129 (67), 128 (100).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (240.3) Ber. C 59.98 H 8.39 N 11.66  
Gef. C 60.07 H 8.39 N 11.60

**3-Amino-3-(butylthio)-2-cyanacrylsäure-methylester (3j) und 3-Amino-3-(butylthio)-2-cyanthioacrylsäure-S-butylester (4b)**: 1.24 g (10 mmol) Dicyanessigsäure-methylester und 10 ml 1-Butanthiol werden 5 h unter Rückfluß erhitzt, und nach Abdestillieren des überschüssigen Thiols wird der Rest durch SC (Kieselgel; Diethylether/*n*-Hexan 5:1) getrennt; 0.49 g (23%) farbloses **3j**, Schmp. 81°C (aus Diethylether), und 0.82 g (30%) farbloses **4b**, Schmp. 93°C (aus Diethylether).

**3j**: IR (KBr): 3380 cm<sup>-1</sup>, 3250, 3200 (NH<sub>2</sub>), 2200 (CN), 1690 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.98 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.52 (sext, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.72 (quint, 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.98 (t, 2H, SCH<sub>2</sub>); 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 5.90 (s, 1H, NH); 9.73 (s, 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.5 (q, CH<sub>3</sub>); 21.8 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 30.2 (t, SCH<sub>2</sub>, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 51.6 (q, OCH<sub>3</sub>); 71.2 (s, C-2); 117.7 (s, CN); 167.7 (s, C-1); 172.5 (s, C-3). — UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 202 nm (4.132); 285 (4.325). — MS (100 eV, 80°C): *m/z* (%) = 214 (M<sup>+</sup>, 57), 159 (22), 158 (100).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (214.3) Ber. C 50.45 H 6.58 N 13.07  
Gef. C 50.49 H 6.52 N 12.87

**4b:** IR (KBr): 3370  $\text{cm}^{-1}$ , 3160 ( $\text{NH}_2$ ), 2200 (CN), 1590 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.93$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 0.98 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.37–1.81 (m, 8H, 4 $\text{CH}_2$ ); 2.94 (t, 2H,  $\text{SCH}_2$ ); 2.98 (t, 2H,  $\text{SCH}_2$ ); 5.98 (s, 1H, NH); 10.38 (s, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.5$ , 13.6 (q,  $\text{CH}_3$ ); 21.9, 22.0 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 28.7, 30.0, 30.1, 31.8 (t, 2 $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ); 81.8 (s, C-2); 117.9 (s, CN); 170.8 (s, C-3); 187.5 (s, C-1). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 222 nm (4.059); 310 (4.473). — MS (100 eV, 125°C):  $m/z$  (%) = 272 ( $\text{M}^+$ , 15), 183 ( $[\text{M} - \text{SC}_4\text{H}_9]^+$ , 100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  (272.4) Ber. C 52.91 H 7.40 N 10.28  
Gef. C 52.99 H 7.45 N 10.24

**3-Amino-2-cyan-3-(phenylthio)acrylsäure-methylester (3k) und 3-Amino-2-cyan-3-(phenylthio)thioacrylsäure-S-phenylester (4c):** Eine Mischung von 1.24 g (10 mmol) Dicyanessigsäure-methylester und 10 ml Thiophenol wird 12 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Thiophenol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand durch SC (Kieselgel; Dichlormethan) getrennt; 0.40 g (17%) farbloses **3k**, Schmp. 134°C (aus Ethanol/*n*-Hexan 1:1) und 0.31 g (10%) farbloses **4c**, Schmp. 167°C (aus Ethanol/Wasser 4:1).

**3k:** IR (KBr): 3400  $\text{cm}^{-1}$ , 3370, 3240 ( $\text{NH}_2$ ), 2210 (CN), 1690 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.78$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 5.22 (s, 1H, NH); 7.52–7.70 (m, 5H, H-aromat.); 9.54 (s, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 51.7$  (q,  $\text{CH}_3$ ); 70.4 (s, C-2); 116.9 (s, CN); 123.7 (s, C-aromat.); 130.8, 132.0, 136.7 (d, C-aromat.); 167.6 (s, C-1); 171.5 (s, C-3). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 285 nm (4.339). — MS (100 eV, 110°C):  $m/z$  (%) = 234 ( $\text{M}^+$ , 42), 125 ( $[\text{M} - \text{SPh}]^+$ , 12), 110 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (234.3) Ber. C 56.39 H 4.30 N 11.96  
Gef. C 56.03 H 4.29 N 11.78

**4c:** IR (KBr): 3410  $\text{cm}^{-1}$ , 3240, 3200 ( $\text{NH}_2$ ), 2200 (CN), 1590 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.35$  (s, 1H, NH); 7.41–7.52 (m, 5H, H-aromat.); 7.53–7.69 (m, 5H, H-aromat.); 10.02 (s, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 80.0$  (s, C-2); 116.8 (s, CN); 123.1, 127.5 (s, C-aromat.); 129.2, 129.6, 131.0, 131.3, 135.5, 136.7 (d, C-aromat.). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 212 nm sh (4.440), 310 (4.551). — MS (100 eV, 160°C):  $m/z$  (%) = 312 ( $\text{M}^+$ , 3), 203 ( $[\text{M} - \text{SPh}]^+$ , 100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (312.4) Ber. C 61.51 H 3.87 N 8.97  
Gef. C 61.05 H 3.94 N 8.81

**3-Amino-2-cyan-3-ethoxyacrylsäure-methylester (3d):** Aus 1.24 g (10 mmol) Dicyanessigsäure-methylester, 0.46 g (10 mmol) Ethanol und 1.14 g (10 mmol) Bortrifluorid–Dimethylether in 20 ml wasserfreiem Chloroform analog **3a** (Methode B); 1.39 g (82%) farblose Kristalle, Schmp. 169°C (aus Acetonitril). — IR (KBr): 3300  $\text{cm}^{-1}$ , 3180 ( $\text{NH}_2$ ), 2210 (CN), 1670 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 1.32$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.63 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.28 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 8.81 (s, 1H, NH); 9.04 (s, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 13.9$  (q,  $\text{CH}_3$ ); 50.8 (q,  $\text{OCH}_3$ ); 57.4 (s, C-2); 65.3 (t,  $\text{CH}_2$ ); 117.3 (s, CN); 168.5 (s, C-1); 171.0 (s, C-3). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 202 nm (4.034), 255 (4.278). — MS (100 eV, 130°C):  $m/z$  (%) = 170 ( $\text{M}^+$ , 40), 142 (100), 111 (39).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$  (170.2) Ber. C 49.41 H 5.92 N 16.46  
Gef. C 49.31 H 5.94 N 16.48

**3-Amino-2-cyan-3-methoxyacrylsäure-ethylester (3e):** Aus 1.38 g (10 mmol) Dicyanessigsäure-ethylester, 0.32 g (10 mmol) Methanol und 1.14 g (10 mmol) Bortrifluorid–Dimethylether in 20 ml wasserfreiem Chloroform analog **3a** (Methode B); 1.51 g (89%) farblose Kristalle, Schmp. 208°C. — IR (KBr): 3320  $\text{cm}^{-1}$ , 3200 ( $\text{NH}_2$ ); 2220 (CN), 1660 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 1.27$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.00 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.18 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 8.90 (s, 1H, NH); 9.18 (s, 1H, NH). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 202 nm (4.059), 255

(4.276). — MS (100 eV, 100°C):  $m/z$  (%) = 170 ( $\text{M}^+$ , 58), 125 ( $[\text{M} - \text{OCH}_2\text{CH}_3]^+$ , 100).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$  (170.2) Ber. C 49.41 H 5.92 N 16.46  
Gef. C 49.50 H 5.90 N 16.19

**3-Amino-2-cyan-3-phenoxyacrylsäure-methylester (3f):** Aus 1.24 g (10 mmol) Dicyanessigsäure-methylester, 0.94 g (10 mmol) Phenol und 1.14 g (10 mmol) Bortrifluorid–Dimethylether in 10 ml wasserfreiem Chloroform analog **3a** (Methode B). Nach 48 h Rühren bei Raumtemp. wird die Reaktionslösung im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mit 40 ml Wasser sowie 40 ml Diethylether versetzt. Nach Extraktion wird die organische Phase abgetrennt, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das ölige Rohprodukt durch SC (Kieselgel, Diethylether) gereinigt; 1.09 g (50%) **3f**, farblose Kristalle, Schmp. 116°C (aus Ethanol). — IR (KBr): 3340  $\text{cm}^{-1}$ , 3200 ( $\text{NH}_2$ ), 2220 (CN), 1675 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 3.76$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 7.32 (d, 2H, H-aromat.); 7.41 (dd, 1H, H-aromat.); 7.56 (dd, 2H, H-aromat.); 8.76 (s, 1H, NH); 9.04 (s, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 51.5$  (q,  $\text{CH}_3$ ); 61.6 (s, C-2); 116.1 (s, CN); 121.4 (d, C-aromat.); 127.9 (d, C-aromat.); 130.8 (d, C-aromat.); 149.4 (s, C-aromat.); 169.1 (s, C-1); 170.8 (s, C-3). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 200 nm (4.217), 260 (4.349). — MS (100 eV, 100°C):  $m/z$  (%) = 218 ( $\text{M}^+$ , 26), 94 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$  (218.2) Ber. C 60.55 H 4.62 N 12.84  
Gef. C 60.72 H 4.68 N 12.76

**3-Amino-2-cyan-3-methoxyacrylsäure-benzylester (3g):** Aus 2.00 g (10 mmol) Dicyanessigsäure-benzylester, 0.32 g (10 mmol) Methanol und 1.14 g (10 mmol) Bortrifluorid–Dimethylether in 10 ml wasserfreiem Chloroform analog **3a** (Methode B); 1.86 g (80%) farblose Kristalle, Schmp. 158°C (aus Acetonitril). — IR (KBr): 3350  $\text{cm}^{-1}$ , 3200 ( $\text{NH}_2$ ), 2210 (CN), 1660 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 3.94$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 5.15 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 7.36 (m, 5H, H-aromat.); 8.90 (s, 1H, NH); 9.08 (s, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 56.6$  (q,  $\text{CH}_3$ ); 57.3 (s, C-2); 64.5 (t,  $\text{CH}_2$ ); 117.2 (s, CN); 127.4, 127.7, 128.3 (d, C-aromat.); 136.7 (s, C-aromat.); 167.8 (s, C-1); 171.8 (s, C-3). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 200 nm (4.273), 255 (4.329). — MS (100 eV, 130°C):  $m/z$  (%) = 232 ( $\text{M}^+$ , 12), 125 ( $[\text{M} - \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+$ , 3), 91 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$  (232.2) Ber. C 62.06 H 5.21 N 12.06  
Gef. C 62.23 H 5.34 N 11.73

**3-Amino-3-(2-chlorethoxy)-2-cyanacrylsäure-methylester (3h):** Aus 1.24 g (10 mmol) Dicyanessigsäure-methylester, 0.81 g (10 mmol) 2-Chlorethanol und 1.14 g (10 mmol) Bortrifluorid–Dimethylether in 10 ml wasserfreiem Chloroform analog **3a** (Methode B); 1.29 g (63%) farblose Kristalle, Schmp. 137°C (aus Acetonitril). — IR (KBr): 3360  $\text{cm}^{-1}$ , 3205 ( $\text{NH}_2$ ), 2200 (CN), 1680 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 3.64$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.94 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 4.51 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 8.92 (s, 1H, NH); 9.08 (s, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 41.8$  (t,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 50.9 (q,  $\text{CH}_3$ ); 57.8 (s, C-2); 69.2 (t,  $\text{OCH}_2$ ); 116.9 (s, CN); 168.4 (s, C-1); 170.8 (s, C-3). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 202 nm (4.101), 275 (4.336). — MS (100 eV, 120°C):  $m/z$  (%) = 206 (10), 204 ( $\text{M}^+$ , 32), 142 (51), 63 (100).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_3$  (204.6) Ber. C 41.09 H 4.43 N 13.69  
Gef. C 41.29 H 4.46 N 13.78

**3-Amino-2-cyan-3-(ethylthio)acrylsäuremethylester (3i):** Eine Lösung von 1.24 g (10 mmol) Dicyanessigsäure-methylester in 10 ml wasserfreiem Chloroform wird mit 1.14 g (10 mmol) Bortrifluorid–Dimethylether und anschließend mit 0.62 g (10 mmol) Ethanthiol versetzt. Die Reaktionsmischung wird 6 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 6 ml Methanol

zugegeben, wobei das Produkt ausfällt. Nach Abkühlen wird es abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert; 0.61 g (33%) **3l**, gelbe Kristalle, Schmp. 153°C. — IR (KBr): 3380 cm<sup>-1</sup>, 3240, 3190 (NH<sub>2</sub>), 2200 (CN), 1675 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 1.28 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.16 (q, 2H, SCH<sub>2</sub>); 3.66 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 8.61 (s, 1H, NH); 9.48 (s, 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 13.6 (q, CH<sub>3</sub>); 24.1 (t, CH<sub>2</sub>); 51.1 (q, OCH<sub>3</sub>); 68.4 (s, C-2); 117.5 (s, CN); 166.8 (s, C-1); 171.8 (s, C-3). — UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 202 nm (4.079), 286 (4.312). — MS (100 eV, 105°C): m/z (%) = 186 (M<sup>+</sup>, 100); 125 ([M - SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 49).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (186.2) Ber. C 45.15 H 5.41 N 15.04  
Gef. C 45.07 H 5.21 N 14.99

#### CAS-Registry-Nummern

**1** (R = Me): 2040-70-2 / **1** (R = Et): 74908-84-2 / **1** (R = CH<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>): 114907-99-2 / **1a**: 114907-94-7 / **1b**: 74908-86-4 / **1c**: 114907-95-8 / **1d**: 114907-96-9 / **1e**: 114907-97-0 / **1f**: 114907-98-1 / **2a**: 114907-71-0 / **2b**: 114907-72-1 / **2c**: 114907-73-2 / **2d**: 114907-74-3 / **2e**: 114907-75-4 / **2f**: 114907-76-5 / **2g**: 114907-77-6 / **2h**: 114907-78-7 / **2i**: 114929-03-2 / **2j**: 114907-79-8 / **2k**: 114907-80-1 / **3a**: 114907-81-2 / **3b**: 114907-82-3 / **3c**: 114907-83-4 / **3d**: 114908-00-8 / **3e**: 114907-89-0 / **3f**: 114907-90-3 / **3g**: 114907-91-4 / **3h**: 114907-92-5 / **3i**: 114907-93-6 / **3j**: 114907-84-5 / **3k**: 114907-85-6 / **4a**: 114907-86-7 / **4b**: 114907-87-8 / **4c**: 114907-88-9 / HCl: 7647-01-0 / HBr: 10035-10-6 / HI: 10034-85-2 / MeOH: 67-56-1 / EtOH: 64-17-5 / BuOH: 71-36-3 / BuSH: 109-79-5 / PhSH: 108-98-5 / PhOH: 108-95-2 / Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH: 107-07-3 / EtSH: 75-08-1

- <sup>11</sup> D. Kikelj, *Dissertation*, Univ. Heidelberg, 1988.
- <sup>12</sup> B. C. Hesse, *J. Am. Chem. Soc.* **18** (1896) 723.
- <sup>13</sup> F. Arnd, H. Scholz, E. Frobel, *Liebigs Ann. Chem.* **521** (1936) 723.
- <sup>14</sup> Fisons Limited (P. N. Judson, C. R. H. White, Inv.), Europ. Pat. 10, 396 (April 30, 1980) [*Chem. Abstr.* **93** (1980) P 144701 x].
- <sup>15</sup> J. A. Elvidge, P. N. Judson, A. Percival, R. Shah, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1983**, 1741.
- <sup>16</sup> Agfa Gevaert AG (G. Hoffarth, W. Richter, J. Goosens, W. Podszun, C. Sueling, H. J. Buysch, K. Walz, Inv.), D.B.P. 3426 197 (Januar 23, 1986) [*Chem. Abstr.* **105** (1986) P 24767 t].
- <sup>17</sup> Agfa Gevaert AG (G. Hoffarth, W. Richter, J. Goosens, W. Podszun, C. Sueling, H. J. Buysch, K. Walz, Inv.), D.B.P. 3426 256 (Januar 23, 1986) [*Chem. Abstr.* **105** (1986) P 70111 x].
- <sup>18</sup> Agfa Gevaert AG (G. Hoffarth, W. Richter, J. Goosens, W. Podszun, C. Suelling, H. J. Buysch, K. Walz, Inv.), D.B.P. 3426 198 (Januar 23, 1986) [*Chem. Abstr.* **105** (1986) P 105742 h].
- <sup>19</sup> A. Dornow, H. Grabhoffer, *Chem. Ber.* **91** (1958) 1824.
- <sup>20</sup> W. J. Middleton, E. L. Little, D. Coffman, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 2795.
- <sup>21</sup> R. Schenk, H. Finken, *Liebigs Ann. Chem.* **462** (1928) 158.
- <sup>22</sup> D. Martin, S. Rackow, *Chem. Ber.* **98** (1965) 3662.
- <sup>23</sup> Bayer AG (E. Grigat, R. Pütter, E. Mühlbauer, Inv.), D.B.P. 1215 153 (November 3, 1966) [*Chem. Abstr.* **65** (1966) P 7112 d].
- <sup>24</sup> E. Grigat, R. Pütter, E. Mühlbauer, *Chem. Ber.* **98** (1965) 3777.
- <sup>25</sup> W. J. Middleton, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 2788.
- <sup>26</sup> E. Allenstein, P. Quis, *Chem. Ber.* **96** (1963) 1035.
- <sup>27</sup> D. Martin, K. H. Schwarz, S. Rackow, P. Reich, E. Gründemann, *Chem. Ber.* **99** (1966) 2302.
- <sup>28</sup> R. Neidlein, W. Kramer, D. Kikelj, M. Spraul, *Chem. Ber.*, im Druck, sowie Lit.<sup>1)</sup>

[90/88]