

## Synthesen mit Trichloracetonitril

Von MAX COENEN †, JÜRGEN FAUST<sup>1)</sup>, CHRISTIAN RINGEL<sup>1)</sup> und  
ROLAND MAYER

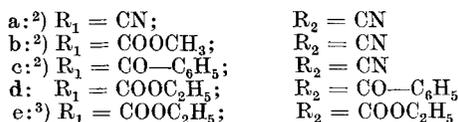
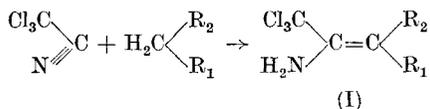
### Inhaltsübersicht

Es werden Ester und Nitrile des Typs I durch Addition von C—H-aciden Verbindungen an Trichloracetonitril erhalten.

Dabei kann eine Acetylgruppe solvolytisch abgespalten werden (II). Bestimmte Amine eliminieren die Trichlormethylgruppe in I als Chloroform, wobei 2-substituierte N-Alkyl-3,3-diaminoacrylsäureester bzw. -nitrile (III—VI) entstehen. Einige 2-substituierte 3-Amino-3-hydrazinoacrylsäureester bzw. -nitrile cyclisieren unter bestimmten Bedingungen zu Pyrazolen (IX, X).

### Umsetzung von Trichloracetonitril mit C-H-aciden Verbindungen

Bei Gegenwart eines basischen Katalysators, wie Natriumacetat, addieren C—H-acide Verbindungen an die CN-Gruppe des Trichloracetonitrils, wobei Crotonsäureabkömmlinge des Typs I in guten Ausbeuten entstehen. Die Reaktion wird am besten in wäßrig-methanolischer Lösung durchgeführt.



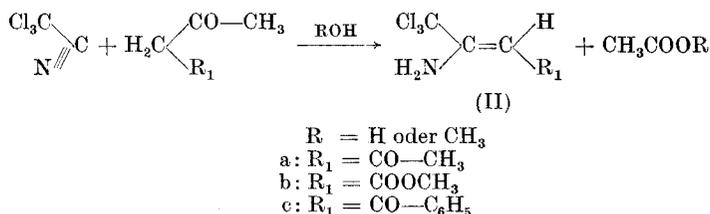
Aus Malonsäuredinitril bildet sich so Ia<sup>2)</sup>, aus Cyanessigsäuremethylester Ib<sup>2)</sup>, aus ω-Cyanacetophenon das Nitril Ic<sup>2)</sup> und aus Benzoylessigsäureäthylester der Ester Id. Malonsäurediäthylester setzt sich unter anderen Reaktionsbedingungen entsprechend zu Ie<sup>3)</sup> um. Bei der analogen Umsetzung von Trichloracetonitril mit Acetylaceton zu 1,1,1-Trichlor-2-

<sup>1)</sup> Aus den Diplomarbeiten, Technische Universität Dresden, 1960.

<sup>2)</sup> Dtsch. Bundes-Pat. 1063149, Erf. M. COENEN, angem. 21. 10. 1957, ausgeg. 21. 1. 1960.

<sup>3)</sup> F. CRAMER, K. PAWELZIK u. J. BALDAUF, Chem. Ber. **91**, 1049 (1958).

aminopenten-2-on-(4) (IIa), mit Acetessigsäuremethylester zu 3-Amino-4,4,4-trichlorcrotonsäuremethylester (IIb) und mit Benzoylacetone zu 1,1,1-Trichlor-2-amino-4-phenyl-4-oxo-buten-(2) (IIc) in wäßrig-alkoholischem Medium wird gleichzeitig eine Acetylgruppe hydrolytisch als Essigsäure abgespalten. Setzt man Trichloracetonitril in absolutem Methanol mit  $R_1-CH_2-CO-CH_3$  um, unterliegt die Acetylgruppe einer Alkoholyse.



Eine Parallele hierzu findet sich beim Diacetessigester, welcher schon mit kaltem Wasser Essigsäure abspaltet<sup>4)</sup>. In beiden Fällen ist die relativ leicht hydrolysierbare Acetylgruppe an ein stark positiviertes Kohlenstoffatom gebunden.

Die Benzoylgruppe ist dagegen wesentlich solvolysbeständiger als die Acetylgruppe. So läßt sich Benzoylessigester bekanntlich aus Acetessigester darstellen<sup>5)</sup>. Bei der Synthese von Ic, Id und IIc erfolgt keine Solvolyse der Benzoylgruppe.

### Konstitutionsaufklärung der Verbindungen I und II

Die Struktur der Verbindungen I und II wurde durch Analyse, IR-Spektren und Folgereaktionen gesichert.

CROMWELL und Mitarb.<sup>6)</sup> beschreiben Verbindungen, die IIa und IIc analog sind. Die Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung. Die Angaben in Tab. 1 lassen erkennen, daß I und II nicht als Imine, sondern als Enamine vorliegen. Weiterhin zeigt sich, daß die Aminogruppe in Ib–Ie und II Bestandteil eines Chelatringes ist. Bei diesen Verbindungen liegt die C=C-Valenzschwingung zwischen 1607 und 1625  $\text{cm}^{-1}$ . Eine im Chelatring befindliche C=C-Doppelbindung sollte bei niedrigeren Wellenzahlen als eine vergleichbare C=C-Doppelbindung absorbieren, da im Chelatring ein Bindungsausgleich stattfindet und zur Anregung der C=C-Valenzschwingung demzufolge weniger Energie notwendig ist. Tatsächlich liegt in Ia, welches mit 2 Cyangruppen nicht zur Chelatbildung befähigt ist, die C=C-Valenzschwingung höher, nämlich bei 1657  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>4)</sup> J. W. JAMES, Liebigs Ann. Chem. **226**, 215 (1884).

<sup>5)</sup> L. CLAISEN, Liebigs Ann. Chem. **291**, 71 (1896).

<sup>6)</sup> N. H. CROMWELL, F. A. MILLER, A. R. JOHNSON, R. A. FRANK u. D. J. WALLACE, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3337 (1949).

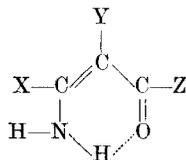
Tabelle 1  
IR-Absorptionen der Verbindungen I und II (KBr-Preßtechnik;  
Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ )

Nr.	Amid II (vinyloges Amid)	Phenylring- schwingung (konjugiert)	C=C-Val. (konjug. u. chelatisiert)	C=O-Valenzschw. konjugiert		C=N konjugiert
				chelatisiert	nicht chelatisiert	
Ia	1542	—	1657*)	—	—	2210
Ib	1500	—	1625	1693	—	2220
Ic	1460	1585	—	1620—1630	—	2212
Id	1530	1590	1620	1688**)	1660***)	—
Ie <sup>3)</sup>	1523	—	1620	1687	1720	—
IIa	1515	—	1609	1632	—	—
IIc	1523	1586 1498	1607	1627	—	—

\*) nicht chelatisiert; \*\*) zu  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  \*\*\*) zu  $\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ .

Einen weiteren Beweis für das Vorliegen einer intramolekularen Wasserstoffbrücke lieferte die Betrachtung der N—H-Valenzschwingung bei z. B. Ic. Um Effekte intermolekularer Wasserstoffbrücken auszuschalten, wurde das Spektrum in Chloroform bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommen. An Stelle von 2 N—H-Valenzschwingungen (symmetrisch und antisymmetrisch) tritt nur eine konzentrationsunabhängige Bande bei  $3435\text{cm}^{-1}$  auf. Dieser Effekt weist auf einen hohen Chelatisierungsgrad.

Berücksichtigt man dies, so sind die Verbindungen Ib—Ie und II wie auch die später zu behandelnden III—VI als Chelate:



zu formulieren.

Zur vollständigen Strukturaufklärung von Ib—Ie und II ist noch die geometrische Anordnung an der Äthyldoppelbindung festzulegen. Lediglich Ia und Ie können nicht in zwei cis-trans-Isomeren auftreten. Aus dem Vorhandensein eines Chelatringes bei Ib, Ic, Ie und II folgt, daß sich die Carbonyl- und die Aminogruppe in cis-Stellung zueinander befinden müssen. Dieses Ergebnis steht auch im Einklang mit unserer bisherigen Kenntnis<sup>7)</sup> über den Mechanismus derartiger Reaktionen.

<sup>7)</sup> H. HENNECKA, Chemie der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen, Springer-Verlag (1950), S. 194.

Bei der Fixierung des Moleküls durch die sich ausbildende C=C-Doppelbindung ist ohne weiteres verständlich, daß die Konfiguration mit NH<sub>2</sub>- und Carbonylgruppe in cis-Stellung infolge der Chelatisierungsmöglichkeit energetisch bevorzugt sein wird gegenüber einer cis-Stellung von NH<sub>2</sub>- und z. B. C=N-Gruppe, da mit letzterer keine Chelatisierung möglich ist.

Id hat zwei Möglichkeiten zur Wasserstoffbrückenbildung, einmal mit dem Carbonyl der Carbäthoxygruppe, zum anderen mit dem der Benzoylgruppe. Aus dem Spektrum von Ie<sup>8)</sup> folgt, daß in derartigen Verbindungen die chelatisierte CO-Frequenz der COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe bei 1687 cm<sup>-1</sup>, die nicht chelatisierte bei 1720 cm<sup>-1</sup> absorbiert. Die chelatisierte Carbonylgruppe des Benzoylrestes absorbiert in Ic bei 1630 cm<sup>-1</sup>. Demnach ist in Id die Schwingung bei 1688 cm<sup>-1</sup> einer chelatisierten Ester-carbonylgruppe, die Schwingung bei 1660 cm<sup>-1</sup> nur einer nicht chelatisierten Benzoylgruppe zuzuordnen. Die COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe und die NH<sub>2</sub>-Gruppe in Id befinden sich also in cis-Stellung zueinander.

### Die Eliminierung der Trichlormethylgruppe

Verbindungen des Typs I spalten mit genügend starken Basen die Trichlormethylgruppe als Chloroform ab. Unter Kettenverkürzung um ein Kohlenstoffatom entstehen dabei substituierte Acrylsäurederivate<sup>8)</sup>. Eine Ausnahme bildet lediglich Ia, welches sich mit Aminen und Hydrazinen ohne Chloroformabspaltung umsetzt. In diesem Falle konnten außer den Hydrochloriden der eingesetzten Amine keine definierten Verbindungen isoliert werden. Eine Parallele hierzu findet sich im Verhalten des Trichloracetoneitrils, welches man als vinylog zu Ia betrachten kann.

Trichloracetoneitril<sup>9)</sup> zeigt im Gegensatz zu Trichloressigester<sup>10)</sup> und  $\omega, \omega, \omega$ -Trichloracetophenon<sup>11)</sup> keine Aminolysereaktion unter Chloroformabspaltung.

Mit Aminen, wie Methylamin, Äthylamin, n-Propylamin, i-Propylamin, n-Butylamin, i-Butylamin, Cyclohexylamin, Allylamin, Benzylamin,  $\beta$ -Phen-äthylamin und Äthanolamin, reagiert Ib zu (trans-2-Cyan-3-amino)-3-alkylaminoacrylsäuremethylestern (III), Ic zu (cis-2-Benzoyl-3-amino)-3-alkylaminoacrylnitrilen (IV), Id zu (trans-2-Benzoyl-3-amino)-3-alkylaminoacrylsäureäthylestern (V) und Ie zu 2-Carbäthoxy-3-amino-3-alkylaminoacrylsäureäthylestern (VI). Mit Hydrazinhydrat setzen sich Ib, Ic und Ie

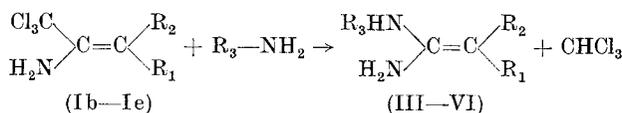
<sup>8)</sup> Dtsch. Bundes-Pat. 1067427, Erf. M. COENEN, angem. 30. 10. 1957, ausgeg. 7. April 1960.

<sup>9)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 671785 Kl 120, ausgeg. 14. 2. 1939.

<sup>10)</sup> M. M. JOULLIE u. A. R. DAY, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2990 (1954).

<sup>11)</sup> F. H. ATHERTON, H. T. OPENSHAW u. A. R. TODD, J. chem. Soc. London **1945**, 661.

zu den analogen Hydrazinverbindungen um, während Id unter diesen Bedingungen zum Pyrazol X cyclisiert.



III:  $\text{R}_1 = \text{COOCH}_3$ ;  $\text{R}_2 = \text{CN}$

a:  $\text{R}_3 = \text{CH}_3$

b:  $\text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_5$

c:  $\text{R}_3 = (\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$

d:  $\text{R}_3 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$

e:<sup>8)</sup>  $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$

f:  $\text{R}_3 = \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

g:<sup>8)</sup>  $\text{R}_3 = \text{Cyclohexyl}$

h:  $\text{R}_3 = \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

i:<sup>8)</sup>  $\text{R}_3 = \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$

k:  $\text{R}_3 = \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$

l:<sup>8)</sup>  $\text{R}_3 = \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

m:  $\text{R}_3 = \text{NH}_2$

IV:  $\text{R}_1 = \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}_2 = \text{CN}$

a:<sup>8)</sup>  $\text{R}_3 = \text{Cyclohexyl}$

b:  $\text{R}_3 = \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$

c:  $\text{R}_3 = \text{NH}_2$

V:  $\text{R}_1 = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}_2 = \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$

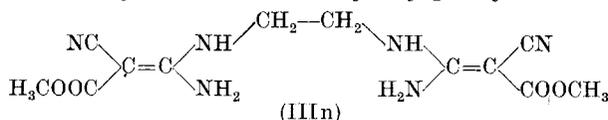
a:  $\text{R}_3 = \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

VI:  $\text{R}_1 = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}_2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$

a:  $\text{R}_3 = \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

b:  $\text{R}_3 = \text{NH}_2$

Das zweibasische Äthylendiamin reagiert mit Ib zum symmetrischen N, N'-Di-[(trans-1-amino-2-cyan)-2-carbomethoxyvinyl]-äthylendiamin (III<sub>n</sub>):



Die IR-Spektren zeigen, daß nach der Eliminierung der Trichlormethylgruppe in I die Acrylsäurestruktur erhalten geblieben ist und daß keine Methantricarbonsäurederivate vorliegen. Für die Hauptbanden ergibt sich folgende Zuordnung:

Tabelle 2

IR-Absorptionen von Verbindung des Typs III, IV und VI. (KBr-Preßtechnik; Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ )

Zuordnung	III a	III b	III c	III k	IV b	IV c	VI a
CN-Valenzschwingung (konjugiert)	2205	2190	2205	2196	2186	2181	—
Amid II;							
C=O- und	1660	1660	1660	1660	1663	1665	1610
C=C-Valenzschwingung,	1633	1640	1640	1642	1610-20	1620-30	1650
beide konjugiert	1612	1613	1602	1610	1560	1570	1585

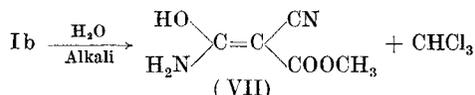
Wir fanden Übereinstimmung mit den Angaben von MIDDLETON und ENGELHARDT<sup>12)</sup>, deren 1,1-Diamino-2,2-dicyanäthylene analoge Verbindungstypen darstellen. In keinem Falle konnte I mit sekundären und aro-

<sup>12)</sup> M. J. MIDDLETON u. V. A. ENGELHARDT, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2790 (1958).

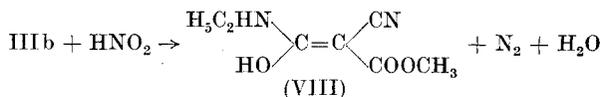
matischen primären Aminen sowie mit Hydrazinen, in denen ein oder mehrere aromatische Reste an der Hydrazingruppierung gebunden sind, unter Chloroformabspaltung umgesetzt werden. Eine Verschärfung der Bedingungen führt zu andersartigen Reaktionen. Dieses Verhalten wird als Folge der zu geringen Basizität der betreffenden Amine gedeutet. Sekundäre aliphatische Amine setzen sich offenbar aus sterischen Gründen nicht mit I um. Am Kohlenstoffatom 3 befindet sich neben der  $\text{NH}_2$ -Gruppe die sehr voluminöse  $\text{CCl}_3$ -Gruppierung. Für eine sterische Hinderung spricht, daß im Gegensatz zu den anderen Butylaminen tert.-Butylamin trotz vergleichbarer Basizität nicht mit Ib reagiert.

Aus den Verbindungen des Typs II läßt sich aminolytisch oder hydrazinolytisch kein Chloroform abspalten. Die beiden Kohlenstoffatome einer C—C-Bindung, die hydrolytisch gespalten werden soll, müssen genügend positiviert sein<sup>13</sup>). Das gilt auch für eine Aminolyse. Bei II reicht eine elektronenziehende Gruppe am C-Atom 2 zur Spaltung nicht aus, da durch den mesomeren Einfluß der  $\text{NH}_2$ -Gruppe die Positivierung des C-Atoms 3 abgeschwächt wird (vinyloge Säureamide), während bei I zwei positivierende Gruppen am C-Atom 2 eine Aminolyse trotzdem ermöglichen.

Außer den Stickstoffbasen reagiert auch das  $\text{OH}^-$ -Ion mit Ib unter Chloroformabspaltung. Beim Kochen mit 10proz. Natronlauge entsteht 2-Cyan-3-hydroxy-3-aminoacrylsäuremethylester (VII):



Das chemische Verhalten der Aminolyseprodukte III–VI wurde noch nicht eingehender untersucht. Es sei nur vermerkt, daß sich IIIb unzersetzt in halbkonzentrierter Schwefelsäure löst und nach Zugabe von Natriumnitrit die Aminogruppe gegen eine Hydroxylgruppe austauscht (VIII):



VIII liegt nach dem IR-Spektrum enolisiert und nicht als Methantricarbonsäure-(N-äthyl)-amid-methylester-nitril vor. Die CN-Gruppe absorbiert bei  $2211 \text{ cm}^{-1}$  und das chelatisierte Estercarbonyl bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$ . Beide sind demnach konjugiert.

<sup>13</sup>) F. NERDEL, A. HEYMONS u. H. GANSAU, Chem. Ber. 91, 944 (1958).



unter Rühren mit 100 ml Wasser und 5 ml gesättigter wäßriger Natriumacetatlösung versetzt. Man rührt, bis die Reaktionsmischung klar wird (etwa 5 Minuten). Die Lösung erwärmt sich dabei schwach und färbt sich allmählich gelbbraun. Das hellgelbe Produkt fällt nach einiger Zeit aus.

Farblose Kristalle vom Schmp. 196° (aus Dimethylformamid/Wasser oder aus Isopropanol). Ausbeute: 54 g (74% d. Th., bezogen auf Trichloracetonitril).

(trans-2-Cyan-3-amino)-4,4,4-trichlorcrotonsäuremethylester (Ib)

Darstellung nach l. c.<sup>2</sup>). Farblose Blättchen vom Schmp. 145°—146° (aus Isopropanol). Ausbeute: 80%.

(cis-2-Benzoyl-3-amino)-4,4,4-trichlorcrotonsäurenitril (Ic)

Darstellung nach l. c.<sup>2</sup>). Farblose Kristallschuppen vom Schmp. 180° (aus Isopropanol/Wasser). Ausbeute: 75%.

(trans-2-Benzoyl-3-amino)-4,4,4-trichlorcrotonsäureäthylester (Id)

14 g Benzoylessigsäureäthylester und 10,5 g Trichloracetonitril werden in 60 ml Methanol gelöst und mit 20 ml gesättigter Natriumacetatlösung versetzt. Es wird gerührt, wobei sich die Mischung schwach erwärmt. Nach 30 Minuten wird zur Vervollständigung der Reaktion noch 5 Minuten auf 60° erwärmt und nach dem Erkalten in 500 ml Wasser gegossen. Über Nacht hat sich aus der öligen Fällung ein Festkörper abgeschieden. Farblose Kristalle vom Schmp. 100—101° (aus Äthanol). Ausbeute: 12 g (50% d. Th.).

$C_{13}H_{18}Cl_3NO_3$  (337,62) ber.: C 46,25; H 3,88; N 4,15;  
gef.: C 46,57; H 3,69; N 4,25.

2-Carbäthoxy-3-amino-4,4,4-trichlorcrotonsäureäthylester (Ie)

Dargestellt nach l. c.<sup>3</sup>).

## 2. 3-substituierte 1,1,1-Trichlor-2-aminopropene- (2) (II)

1,1,1-Trichlor-2-aminopenten-2-on-(4) (IIa)

50 g Acetylaceton und 70 g Trichloracetonitril werden in 200 ml Methanol gelöst und unter Rühren mit 100 ml gesättigter Natriumacetatlösung versetzt. Das Gemisch färbt sich gelb und erwärmt sich allmählich auf 50—60°. Nach dem Abkühlen wird unter Rühren in 1,5 Liter kaltes Wasser gegossen. Das zunächst ölig abgeschiedene Produkt verfestigt sich allmählich. Nach 2 Stunden wird abgesaugt. Farblose Kristalle, Schmp. 67—68° (aus Hexan). Ausbeute: 78 g (80% d. Th.).

$C_5H_6Cl_3NO$  (202,49) ber.: C 29,63; H 2,96; Cl 52,53; N 6,90;  
gef.: C 29,60; H 2,99; Cl 53,25; N 7,40.

3-Amino-4,4,4-trichlorcrotonsäuremethylester (IIb)

Wie vorstehend, aus äquimolaren Mengen Acetessigsäuremethylester und Trichloracetonitril. Perlmutterglänzende Blättchen, Schmp. 53—54° (aus Isopropanol/Wasser). Ausbeute: 55%.

$C_5H_6Cl_3NO_2$  (218,49) ber.: C 27,46; H 2,75; Cl 48,68; N 6,41;  
gef.: C 27,77; H 2,84; Cl 48,51; N 6,53.

Tabelle 3

Nr.*)	Umkrist. aus	Beschaffenheit	Schmp.	Ausbeute %	Mol.-Gew.		C		H		N	
					ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
III c	Methanol/Wasser (1:1), dann Dimethylform- amid/Wasser (1:1)	große schwach rosa Kristalle	131°	65	183,22	52,44	52,74	7,15	7,16	22,94	23,13	
III d**)	Methanol/Wasser (3:1), dann Isopropanol/ Wasser (1:1)	große, farblose Kristalle	106°	80	183,22	52,44	52,17	7,15	7,36	22,94	22,97	
III f***)	Methanol	farblose Kristalle	123°	95	197,23	54,80	54,76	7,67	7,65	21,31	21,30	
III h****)	Methanol	farblose Kristalle	110,5°	80	181,19	53,03	53,32	6,12	6,12	23,19	23,36	
III k	Methanol	farblose Kristalle	146,5°	90	245,27	63,66	63,61	6,16	6,28	17,13	17,08	
IV b	Methanol	perlmutterglän- zende Blättchen	199—200°	95	277,3	73,63	73,60	5,46	5,55	15,15	15,28	

\*) Die Verbindungen III e, III g, III i, III l und IV a werden auf analoge Weise dargestellt. Sie sind bereits beschrieben <sup>9)</sup>.

\*\*\*) III d kristallisiert nicht aus dem Gemisch aus. Man setzt 30 ml phosgenfreies Chloroform, dann unter Rühren und Kühlen 125 ml 10proz. Salzsäure zu. Die Chloroformschicht wird abgetrennt, zweimal mit 25 ml 10proz. Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen. Das Chloroform destilliert man mit Wasserdampf ab.

\*\*\*\*) Da III f nicht aus dem Reaktionsgemisch auskristallisiert, versetzt man unter kräftigem Rühren mit 125 ml 10proz. Salzsäure und filtriert.

\*\*\*\*\*) Man verdoppelt die Menge des Amins, destilliert nach erfolgter Reaktion 25 ml ab und kühlt in Eis.

Tabelle 4

Nr.	a	b	c	Umkrist. aus	Beschaffenheit	Schmp.	Aus- beute %	Mol.-Gew.		C		H		N	
								ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
III m*	185	10**)	670	Methanol	gelblich. Pulver	171—173°	70	156,15	38,46	38,55	5,16	5,31	35,88	35,60	
IV c	145	15**)	430	Wasser	weiße feine Krist.	157—161°	70	202,22	59,40	59,53	4,99	5,16	27,71	27,85	
V a	170	31	673***)	Benzol	farblose Kristalle	136—137°	85	278,30	60,42	60,01	6,52	6,51	10,07	10,10	
VI b	245	15**)	380	Wasser	farblose Kristalle	114—115°	65	217,23	44,24	43,82	6,96	6,77	19,34	19,28	

\*) Vor der Zugabe von Wasser wird 3 Minuten auf 60° erhitzt. Das Endprodukt enthält schon etwas IX.

\*\*\*) Hydrazinhydrat. \*\*\*\*) Fällt zunächst ölig an.

## 1,1,1-Trichlor-2-amino-4-phenyl-4-oxo-buten-(2) (IIc)

Wie vorstehend, aus äquimolaren Mengen Benzoylacetone und Trichloracetoneitril. Farblose Kristalle, die sich am Licht gelb färben. Im Dunkeln ist das Produkt ohne Verfärbung haltbar. Schmp. 102—103° (aus Isopropanol/Wasser), Ausbeute: 60%.

$C_{10}H_8Cl_3NO$  (264,55) ber.: C 45,40; H 3,04; N 5,30;  
gef.: C 45,46; H 3,12; N 5,48.

## 3. 2-substituierte N-Alkyl-3,3-diaminoacrylsäureester und -nitrile; 2-substituierte 3-Amino-3-hydrazinoacrylsäureester und -nitrile (III—VI)

a) Ein Zweihalskolben von 250 ml Inhalt wird mit Rührer und Rückflußkühler versehen. Im Kolben befinden sich 0,25 Mol sorgfältig gereinigtes Amin. Unter kräftigem Rühren wird 0,1 Mol I eingetragen. I löst sich auf und das Gemisch erwärmt sich um etwa 30°. Nach Abklingen der spontanen Reaktion erhitzt man 5 Minuten auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen scheiden sich III bzw. IV kristallin ab. Man filtriert und wäscht mehrmals mit möglichst wenig Chloroform (s. Tab. 3).

b) 0,1 Mol I werden in a ml Dimethylformamid gelöst und mit b g Amin bzw. Hydrazin unter Rühren versetzt. Nach 10 Minuten gibt man c ml Wasser zu. Das Endprodukt scheidet sich nach kurzer Zeit ab (s. Tab. 4).

c) Einige Verbindungen des Typs III—VI lassen sich nach 3. a) bzw. 3. b) nicht oder nur mit Schwierigkeiten darstellen:

## (trans-2-Cyan-3-amino)-3-methylaminoacrylsäuremethylester (IIIa)

Zu einer Lösung von 0,1 Mol Ib in 130 ml Dimethylformamid tropft man 5 g Methylamin in 100 ml Dimethylformamid unter Rühren zu. Nach 10 Minuten wird die hellgelbe Lösung auf 70—75° erhitzt, 3 Minuten darauf entfernt man Dimethylformamid und überschüssiges Amin im Vakuum. Der dunkelbraune, viskose Rückstand erstarrt beim Abkühlen. Man löst in 65 ml siedendem Benzol und filtriert die braune Lösung. Es kristallisieren 14,1 g (83% d. Th.) ocker gefärbtes, unreines IIIa vom Schmp. 135—150°. Aus 50 ml Methanol umkristallisiert erhält man 10,8 g leicht gelblichen Ester mit dem Schmp. 153—154°C. Zur Analyse kristallisiert man zweimal aus der 6fachen Menge Wasser um. Fast farblose Kristalle, Schmp. 155—156°. Wenig löslich in Benzol und kaltem Wasser, löslich in Methanol. Die Substanz ist schwer verbrennbar. Bei der C—H-Bestimmung muß die Verbrennungszeit erhöht werden.

$C_6H_9N_3O_2$  (155,15) ber.: C 46,44; H 5,85; N 27,08;  
gef.: C 46,61; H 6,01; N 27,07.

## (trans-2-Cyan-3-amino)-3-äthylaminoacrylsäuremethylester (IIIb)

In 50 g (1,1 Mol) Äthylamin werden unter kräftigem Rühren 85,2 g (0,35 Mol) Ib durch einen Kühler eingetragen. Dieser wird mit Eiswasser gespeist. Wenn das Gemisch durch die Reaktionswärme zum Sieden kommt, wird vorsichtig von außen gekühlt. Bei zu starkem Kühlen besteht die Gefahr, daß das Endprodukt vorzeitig auskristallisiert. Wenn das Eintragen beendet ist, erhitzt man auf dem Wasserbad 30 Minuten zum Sieden und kühlt dann mit Eis ab. Dabei fällt das Endprodukt aus. Es wird abgesaugt und 3—4mal mit möglichst wenig Chloroform gewaschen. Das Rohprodukt (Schmp. 131—132°) kann direkt für die weiteren Umsetzungen verwendet werden. Große, farblose Kristalle, Schmp. 132,5—133° (aus 30proz. Methanol). Ausbeute: 42,5 g (72% d. Th.).

$C_7H_{11}N_3O_2$  (169,18) ber.: C 49,69; H 6,55; N 24,84;  
gef.: C 49,72; H 6,70; N 25,07.

N,N'-Di-[(trans-1-amino-2-cyan)-2-carbomethoxyvinyl]-äthylendiamin  
(III<sub>n</sub>)

In 12 g (0,2 Mol) reines Äthylendiamin werden unter Rühren insgesamt 84 g (0,3 Mol) Ib eingetragen. Nach den ersten 42 g erfolgt ein Zusatz von 30 ml phosgenfreiem Chloroform. Man erhitzt 5 Minuten auf dem Wasserbad, gibt zur Entfernung unveränderten Ib 11 ml Äthylendiamin in 100 ml Chloroform zu und behandelt für weitere 5 Minuten auf dem Wasserbad. Die erkaltete Lösung wird mit 215 ml 25proz. Salzsäure versetzt. Man trennt die Chloroformschicht ab, wäscht mit 30 ml 25proz. Salzsäure, anschließend mit Wasser und treibt das Chloroform mit Wasserdampf über. Nach zweimaligem Umkristallisieren des Rückstandes aus 15 bzw. 12 ml Dimethylformamid erhält man 4,7 g (9% d. Th.) gelbes III<sub>n</sub> vom Schmp. 284–288° (Zers.).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (308,31) ber.: C 46,75; H 5,23; N 27,26;  
gef.: C 46,81; H 5,18; N 27,60.

2-Carbäthoxy-3-amino-äthanolaminoacrylsäureäthylester (VIa)

2 g Ie werden in 4 g Äthanolamin eingetragen. Man erwärmt und rührt, bis alles gelöst ist. Nach dem Abkühlen wird portionsweise mit 10 ml Wasser versetzt, wobei das Produkt ausfällt. Filzige Nadeln, Schmp. 107–108° (aus Benzol). Ausbeute: 1,3 g (75% d. Th.).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (246,27) ber.: C 48,76; H 7,32; N 11,37;  
gef.: C 48,71; H 7,33; N 11,65.

4. 2-Cyan-3-hydroxy-3-(alkyl)aminoacrylsäuremethylester (VII–VIII)

2-Cyan-3-hydroxy-3-aminoacrylsäuremethylester (VII)

20 g Ib werden in 100 ml 10proz. Natronlauge gelöst. Die anfänglich gelbe Lösung färbt sich nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur dunkelbraun und scheidet 2,2 g Chloroform ab. Die wäßrige Phase wird mit konz. Salzsäure neutralisiert, wobei 2 g nicht umgesetztes Ib ausfallen. Stellt man im Filtrat den pH 2 ein, kristallisieren 3 g VII. Bräunliche Kristalle, Schmp. 110–112° (aus der 20-fachen Menge Xylol).

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (142,13) ber.: C 42,25; H 4,26; N 19,72;  
gef.: C 41,58; H 4,61; N 20,12.

2-Cyan-3-hydroxy-3-äthylaminoacrylsäuremethylester (VIII)

11,8 g (0,07 Mol) III<sub>b</sub> werden in einem Gemisch von 85 ml konzentrierter Schwefelsäure und 150 ml Wasser bei 40–50°C gelöst. Die klare Lösung wird rasch auf 10–15°C abgekühlt, wobei keine Kristallisation eintreten darf. Innerhalb 30 Sekunden wird nun unter sehr kräftigem Turbinieren eine Lösung von 4,85 g (0,07 Mol) Natriumnitrit in 15 ml Wasser zugegeben. Die Lösung färbt sich unter Gasentwicklung und starker Schaumbildung bald dunkelrot. Sie scheidet nach einiger Zeit einen grauweißen Festkörper aus, der nach 5 Stunden abgesaugt wird. Große, schwach rötliche Tafeln, Schmp. 127,5–128,5° (aus 120 ml Benzin (Sdp. 80–90°), dann aus 20 ml Wasser). Ausbeute: 4,85 g (40% d. Th.).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (170,17) ber.: C 49,40; H 5,92; N 16,46;  
gef.: C 49,26; H 5,60; N 16,53.

## 5. Pyrazole (IX—X)

## 3,5-Diamino-4-carbomethoxypyrazol (IX)

15,6 g (0,1 Mol) III m werden möglichst rasch in 300 ml kräftig siedendes Phenetol eingetragen. Erhitzt man das Phenetol nicht stark genug, schmilzt der Ester teilweise, da der Lösevorgang zu viel Zeit beansprucht, und das Endprodukt verliert infolge Zersetzungsercheinungen an Reinheit. Hat sich aber aller Festkörper innerhalb 3 Minuten gelöst, entsteht eine klare, fast farblose Lösung, die man in schwachem Sieden hält. Nach etwa 20 Minuten beginnt das Endprodukt in Form farbloser, feiner Kristallbüschel auszufallen. Nach Ablauf von insgesamt 140 Minuten läßt man die Lösung, aus der sich nun fast alles Pyrazol abgeschieden hat, erkalten. Es wird abgesaugt und der leicht bräunliche Rückstand zweimal mit 25 ml Diäthyläther gewaschen. Man erhält 15,45 g IX vom Schmelzpunkt 231—232°C, das sind 99% der theoretischen Ausbeute. Das Produkt war für alle weiteren durchgeführten Umsetzungen rein genug. Zur Analyse kristallisiert man 2 g aus 150 ml Isopropanol um. Man erhält fast farbloses IX.

$C_5H_8N_4O_2$ (156,15)	ber.: C 38,46; H 5,16; N 35,88;
für Rohprodukt	gef.: C 37,75; H 5,04; N 36,41;
umkrist. Subst.	gef.: C 38,38; H 5,17; N 36,12.

## 3-Benzoylamino-4-carbomethoxy-5-aminopyrazol

Durch halbstündiges Erhitzen von IX und überschüssigem Benzoylchlorid in Pyridin auf 75—85°. Farblose Kristalle vom Schmp. 185—186° (aus Methanol). Ausbeute: 40% d. Th.

$C_{12}H_{12}N_4O_3$ (260,25)	ber.: C 55,38; H 4,64; N 21,53;
	gef.: C 55,17; H 4,66; N 21,69.

## 3-Amino-4-carbäthoxy-5-phenylpyrazol (X)

2 g Id werden in 8 ml Dimethylformamid gelöst und mit 1 ml Hydrazinhydrat versetzt. Die Mischung erwärmt sich und wird nach dem Abkühlen in 30 ml Wasser geschüttet. Das zunächst ölig anfallende Produkt erstarrt bald. Farblose Kristalle, Schmp. 167—169° (aus Benzol). Ausbeute: 1,2 g (87% d. Th.).

$C_{12}H_{13}N_3O_2$ (231,25)	ber.: C 62,30; H 5,66; N 18,17;
	gef.: C 62,31; H 5,80; N 18,13.

## 3-Amino-5-phenylpyrazol

2 g X werden 2 Stunden in 25 ml 4n NaOH gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein Öl ab, das sich bald verfestigt. Zur Vervollständigung der Fällung wird mit 50 ml Wasser versetzt, abgesaugt und getrocknet. Das feste Produkt wird mit Essigester extrahiert und von Ungelöstem abfiltriert. Bei Zugabe von Ligroin fällt 3-Amino-5-phenylpyrazol aus. Glänzende Blättchen, Schmp. 126—127° (aus Essigester/Ligroin oder Methanol/Wasser) (Literatur: Schmp. 125—126°<sup>16</sup>). Ausbeute: 1,1 g (80% d. Th.).

$C_9H_9N_3$ (159,20)	ber.: N 26,41;
	gef.: N 26,30.

<sup>16</sup> O. SEIDEL, J. prakt. Chem. [2], 58, 129 (1898).

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. März 1964.