

Basenkatalysierte Reaktionen aktiver Methylenverbindungen mit Isocyanaten, 2<sup>1)</sup>

## Synthese von 2,4-Dioxo-3-azetidincarbonitrilen und 5-Cyanbarbitursäuren

Lilly Capuano\* und Rita Zander

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 25. Juni 1973

Cyanessigester (**1**) bildet mit Methyl- und Arylisocyanaten in Gegenwart von Triäthylamin ohne Wärmezufuhr die Cyanmalonamidsäureester **2**. Diese werden durch kurzes Erhitzen in Xylol in die Cyanmalondiamide **3** umgewandelt; nach längerem Erhitzen erfolgt Cyclisierung zu den 2,4-Dioxo-3-azetidincarbonitrilen **4**, **7**. In siedendem Pyridin dagegen reagiert **1** mit Arylisocyanaten zu den 5-Cyanbarbitursäuren **5**, **6**.

### The Base-Catalyzed Reaction of Active Methylene Compounds with Isocyanates, 2<sup>1)</sup> Synthesis of 2,4-Dioxo-3-azetidincarbonitriles and 5-Cyanobarbituric Acids

Ethyl cyanoacetate (**1**) reacts with methyl and aryl isocyanates in the presence of triethylamine without heating to give the cyanomalonic acid esters **2**. When refluxed for a short time in xylene **2** are converted into the cyanomalondiamides **3**, whereas upon prolonged refluxing cyclization to the 2,4-dioxo-3-azetidincarbonitriles **4**, **7** occurs. In contrast, when **1** is heated with aryl isocyanates in pyridine, the 5-cyanobarbituric acids **5**, **6** are obtained.

Vor kurzem wurde gefunden, daß Malonester mit Isocyanaten in Gegenwart von Triäthylamin bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Carbamoylmalonestern, in der Hitze dagegen zu Barbitursäure-5-carbonsäureestern und -amiden reagiert<sup>1)</sup>. Im folgenden untersuchten wir die basenkatalysierte Reaktion von Cyanessigester (**1**) mit Isocyanaten, um analog zu den bisher noch unbekanntenen 5-Cyanbarbitursäuren zu gelangen.

**1** liefert mit Phenyl-, *p*-Chlorphenyl-, 1-Naphthyl- und Methylisocyanat in Gegenwart von Triäthylamin oder Pyridin ohne Wärmezufuhr den bekannten Cyanmalonansäureester **2a**<sup>2-4)</sup> bzw. seine noch nicht beschriebenen Analoge **2b--d**. Sie kristallisieren mit 1 mol Base, von dem sie durch Salzsäure befreit werden können. Ähnlich wie **2a** geben **2b--d** rote FeCl<sub>3</sub>-Reaktion und zeigen im NMR-Spektrum

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: L. Capuano, P. Boschat, H. W. Heyer und G. Wachter, Chem. Ber. 106, 312 (1973).

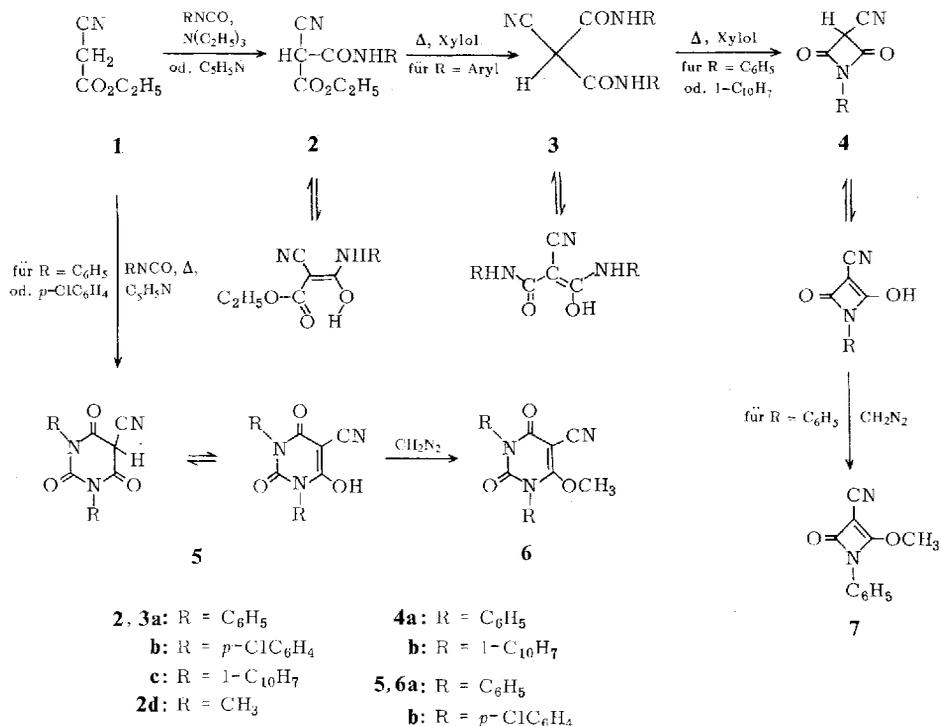
<sup>2)</sup> A. Michael und P. H. Cobb, Liebigs Ann. Chem. 363, 78 (1908).

<sup>3)</sup> F. Pabst, Arch. Pharm. 267, 325, und zwar 338 (1929).

<sup>4)</sup> H. Stamm und G. Führling, Tetrahedron Lett. 1970, 1937.

$((\text{CD}_3)_2\text{SO})^5$  ein NH-Proton zwischen  $\tau$   $-0.74$  und  $1.46$ , jedoch kein CH-Signal, entsprechend einer chelatisierten Enolform. Aus **2a** – **c** wurden nach kurzem Erhitzen in Xylol die Cyanmalondiamide **3a** – **c** erhalten: von diesen ist **3a** bereits beschrieben<sup>3</sup>. Ihre NMR-Spektren  $((\text{CD}_3)_2\text{SO})$  zeigen neben einem aromatischen Multipllett von zwei Arylen ein breites Einprotonensignal zwischen  $\tau$   $4.30$  und  $4.84$  und ein Zwei-protonensignal zwischen  $-0.66$  und  $-0.50$ , die beide nach Deuterierung verschwunden sind, und deuten somit auf eine Keten-N-acetal-Struktur, mit der auch die positive  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion vereinbar ist.

Bei längerem Erhitzen von **3a, c** erfolgt formal intramolekulare Eliminierung von 1 mol Amin zu hochschmelzenden Produkten, die auf Grund der Spektren und der Bildung eines *O*-Methylderivates **7** mit Diazomethan als Enole der 2,4-Dioxo-3-azetidincarbonitrile **4a, b** angesehen werden: Die IR-Spektren (KBr) zeigen eine CO-Bande mit zwei Spitzen um  $1667$ , eine CN-Bande bei  $2247$  und eine breite, aufgespaltene Bande bei  $3448$  –  $2703$ , aus der sich das OH-Signal bei  $3155$  bzw.  $3300 \text{ cm}^{-1}$  heraushebt. Die NMR-Spektren  $((\text{CD}_3)_2\text{SO})$  enthalten ein OH-Signal bei  $\tau$   $-1.90$  bzw.  $-1.75$ , das nach Deuterierung verschwunden ist.



Es gelang nicht, **3b** unter analogen Bedingungen zu cyclisieren. Als jedoch versucht wurde, **1** bzw. **2a, b** durch Kochen mit Phenyl- oder *p*-Chlorphenylisocyanat in Pyridin in **4** überzuführen, wurden statt dessen die 5-Cyanbarbitursäuren **5** erhalten: sie kristallisieren mit 1 mol Pyridin, von dem man sie durch Filtrieren ihrer wäßrigen

<sup>5</sup>) Tetramethylsilan als innerer Standard.

Die wichtigsten IR- und NMR-Daten der Produkte von Cyanessigester mit Isoocyanaten

	IR in KBr (cm <sup>-1</sup> )				NMR ( $\tau$ -Werte) <sup>a)</sup>			
	CO	NH	OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	aromat. H	NH	OH
<b>2a</b> 2-4)	1631; 1667b)	2222	3205	8.78 (t)	5.80 (q)	2.36-3.00	-0.60	nicht wahrnehmbar
<b>b</b>	1642; 1684b)	2222	3226	8.78 (t)	5.80 (q)	2.28-2.80	-0.74	nicht wahrnehmbar
<b>c</b>	1631; 1656b)	2222	3205	8.78 (t)	5.80 (q)	1.90-2.74	-0.92	nicht wahrnehmbar
<b>d</b>	1669; 1642b)	2227	3209	8.78 (t); 7.20 (s; d)	5.80 (q)		1.46	nicht wahrnehmbar
<b>3a</b>	1626	2208	3268e)			2.30-2.90	-0.50 (2H)	4.84
<b>b</b>	1695	2273d)	3333e)			2.26-2.72	-0.62 (2H)	4.80
<b>c</b>	1616	2208	3333e)			1.60-2.60	-0.66 (2H)	4.30
<b>4a</b>	1689; 1672b)	2247				1.70-2.90		-1.90
<b>b</b>	1667; 1652b)	2247	3155b)			1.00-2.60		-1.75
<b>5a</b>	1754; 1695; 1639b)	2222	3448			2.40-3.00		-1.06
<b>b</b>	1724; 1661; 1639b)	2222	3448			2.40-2.90		1.66
<b>6a</b>	1736; 1692	2247		5.75		2.35-2.80		
<b>b</b>	1736; 1692	2232		5.75		2.30-2.80		
<b>7</b>	1672	2232		zersetzt sich				

a) In (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO; Tetramethylsilan als innerer Standard.

b) Spitze(n) einer aufgespaltenen Bande.

c) Absorptionsmaximum einer breiten Bande, die möglicherweise das OH-Signal enthält.

d) Schwach.

Lösungen durch Lewatit<sup>6)</sup> befreien kann. Ihre IR-Spektren (KBr) zeigen eine breite OH- und eine CN-Bande bei 3448 bzw. 2222  $\text{cm}^{-1}$  und sind ähnlich wie die Barbitursäure-5-carbonsäureester<sup>1)</sup> durch zwei breite, gefingerte Bandenmuster bei 1587 bis 1754 und 1408–1527  $\text{cm}^{-1}$  charakterisiert; auch die NMR-Spektren ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ) enthalten ein OH-Signal bei  $\tau -1.06$  bzw. 1.66, das nach Deuterierung oder *O*-Methylierung mit Diazomethan zu **6** verschwunden ist. Diese Befunde sprechen dafür, daß die Cyanbarbitursäuren in festem Zustand und in polarem Lösungsmittel vorwiegend in der Enolform vorliegen. Die geringen Ausbeuten (um 20% neben **2**) werden durch die leichte Zugänglichkeit der Ausgangsstoffe aufgewogen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden nach *Walisch*<sup>7)</sup>, die Molekülmassen mit einem Massenspektrometer Varian MAT 311, die IR-Spektren mit dem Gerät Beckman IR 4 und die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 erhalten.

### 2-Cyanmalonanilsäure-äthylester (**2a**)

a) 2.6 g Cyanessigester (**1**) wurden unter Rühren mit 2.6 ml Phenylisocyanat und 2 ml Triäthylamin versetzt. Die Reaktion setzte momentan ein, und nach 15 min hatte sich ein dickes Öl gebildet. Nach 1 stdg. Stehenlassen wurde das Produkt in Äthanol gelöst, ca. 1/2 Vol. Wasser und bis zur vollständigen Fällung 2 N HCl zugegeben und der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 4.7 g (88%) vom Schmp. 145°C (aus Benzol), IR-identisch mit authent. **2a**<sup>2)</sup>.

b) **2a** · N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>: Das wie bei a) erhaltene ölige Rohprodukt wurde durch Ankratzen mit Petroläther und Kühlen kristallisiert, abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Ausb. 5.05 g (73%) vom Schmp. 70.5°C (aus Benzol/Petroläther).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N (333.4) Ber. C 64.84 H 8.16 N 12.60 Gef. C 64.8 H 8.28 N 13.0

Die petroläther. Mutterlauge hinterließ nach Eindampfen i. Vak. ein Öl, aus dem nach Auflösen in Äthanol und Ansäuern mit HCl wie oben 0.8 g (15%) **2a** erhalten wurden.

c) **2a** · C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N: 11.3 g **1** wurden mit 12.0 ml Phenylisocyanat und 16 ml Pyridin versetzt. Nach 3 d wurde der gebildete Kristallkuchen in Äther aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 26.2 g (84%) vom Schmp. 128.5°C (aus Benzol).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (311.3) Ber. C 65.58 H 5.50 N 13.50 Gef. C 65.6 H 5.44 N 13.2

Nach Behandlung mit HCl wie oben wurden aus 13.0 g Rohprodukt 9.8 g (quantitat.) **2a** erhalten, IR-identisch mit authent. **2a**.

### 2-Cyan-*p*-chlormalonanilsäure-äthylester (**2b**)

a) 5.6 g **1** wurden in 10 ml Äther unter Eiskühlung und Rühren mit 8.0 g *p*-Chlorphenylisocyanat und 5 ml Triäthylamin versetzt und 3 h bei Raumtemp. stehengelassen. Der nach Eindampfen i. Vak. verbleibende ölige Rückstand kristallisierte beim Ankratzen; er wurde in Äthanol gelöst und wie bei **2a** mit Wasser/HCl behandelt. Ausb. 12.8 g (96%), die abgesaugt,

<sup>6)</sup> Lewatit S 100, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen.

<sup>7)</sup> W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkristallisiert wurden. Zers. unter Schwinden um 165°C, dann allmählich Verharzung. Rote FeCl<sub>3</sub>-Reaktion in Äthanol.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (226.7) Ber. C 54.04 H 4.16 N 10.51 Gef. C 53.8 H 4.07 N 10.5

b) **2b**·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>: Der bei wie a) gewonnene kristalline Verdampfungsrückstand wurde in Petroläther suspendiert, abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Ausb. 15.4 g (83%) vom Schmp. 121°C (aus Benzol/Petroläther).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N (367.9) Ber. C 58.77 H 7.12 N 11.42 Gef. C 58.4 H 7.09 N 11.7

Aus der äthanol. Lösung von 29.0 g **2b**·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> wurden nach Zugabe von Wasser und 2 N HCl wie oben 20.8 g (99%) **2b** gewonnen, IR-identisch mit dem oben beschriebenen.

*2-Cyan-N-(1-naphthyl)malonamidsäure-äthylester (2c)*

a) **2c**·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>: Zu 1.1 g **1** wurden unter Rühren 1.6 g 1-Naphthylisocyanat und 1 ml Triäthylamin gegeben. Nach 5–10 min hatte sich ein Kristallkuchen gebildet, der nach 1 h in Äther suspendiert, abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Ausb. 2.8 g (73%) vom Schmp. 103°C (aus Benzol/Petroläther).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N (383.5) Ber. C 68.90 H 7.62 N 10.96 Gef. C 68.8 H 7.61 N 10.8

b) **2c**: Aus der Suspension von 26.1 g **2c**·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in Äthanol schieden sich nach Zugabe von Wasser und 2 N HCl in der Kälte 18.4 g **2c** (96%) aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkristallisiert wurden. Schmp. 142°C und nach Wiedererstarren allmähliche Verharzung. Rote FeCl<sub>3</sub>-Reaktion in Äthanol.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (282.3) Ber. C 68.07 H 5.00 N 9.92 Gef. C 68.2 H 5.00 N 9.8

c) **2c**·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N: Zu 5.0 g **1** wurden unter Rühren 6.5 ml 1-Naphthylisocyanat und 3 ml Pyridin gegeben. Am nächsten Tag wurde der gebildete Kristallkuchen in Äther suspendiert und abgesaugt. Nach Umkristallisieren aus Benzol 8.4 g (52%) vom Schmp. 129–130°C.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (361.4) Ber. C 69.79 H 5.30 N 11.63 Gef. C 69.4 H 5.35 N 11.6

*2-Cyan-N-methylmalonamidsäure-äthylester (2d)*: 5.0 g **1** wurden mit 3.0 ml Methylisocyanat und 5 ml Triäthylamin unter Eiskühlung vermischt. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wurde das Gemisch noch 3 h bei Raumtemp. stehengelassen, das überschüss. Isocyanat und Triäthylamin i. Vak. entfernt, der kristalline Rückstand in Äthanol gelöst, mit Wasser verdünnt und bis zur vollständigen Fällung 2 N HCl zugegeben. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser 6.1 g (93%) vom Schmp. 111°C (aus Benzol/Petroläther). Rote FeCl<sub>3</sub>-Reaktion in Äthanol.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (170.2) Ber. C 49.40 H 5.92 N 16.46 Gef. C 49.8 H 5.93 N 16.3

*2,4-Dioxo-1-phenyl-3-azetidincarbonitril (4a)*: 3.0 g **2a** wurden mit 10 ml Xylol 20 h gekocht. Es hatten sich dann 1.2 g **4a** ausgeschieden, die noch heiß abgesaugt wurden. Schmp. 289°C (aus Äthanol oder Wasser).

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (186.2) Ber. C 64.51 H 3.25 N 15.05

Gef. C 64.6 H 3.24 N 14.9 Mol.-Masse 186

*Enolmethyläther 7*: 500 mg **4a** wurden mit der äther. Diazomethanlösung aus 1 g Nitrosomethylharnstoff<sup>8)</sup> übergossen: nach 3 min (bei längerer Einwirkung wurden C-reichere Folgeprodukte erhalten) wurden das überschüss. Diazomethan und der Äther i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Äther gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 450 mg (83%) vom Schmp. 234°C.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (200.2) Ber. C 65.99 H 4.03 N 13.99 1 OCH<sub>3</sub> 15.51

Gef. C 65.7 H 4.13 N 14.4 OCH<sub>3</sub> 15.7 Mol.-Masse 200

<sup>8)</sup> F. Arndt, Org. Syn., Coll. Vol. II, 165 (1943).

*2-Cyan-N,N'-diphenylmalondiamid (3a)*: 3.0 g **2a** wurden mit 10 ml Xylol 4 h gekocht und der gebildete Niederschlag noch heiß abgesaugt: Ausb. 0.6 g **4a**, IR-identisch mit dem oben beschriebenen. Aus dem Filtrat kristallisierte nach Erkalten ein Gemisch von **3a** und **4a**, das mit siedendem Benzol extrahiert wurde. Die Extrakte ergaben nach Erkalten 0.85 g **3a** vom Schmp. 195°C. Rote FeCl<sub>3</sub>-Reaktion in Äthanol.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (279.3) Ber. C 68.80 H 4.69 N 15.05  
Gef. C 68.9 H 4.63 N 14.8 Mol.-Masse 279

*N,N'-Bis(p-chlorphenyl)-2-cyanmalondiamid (3b)*: 3.0 g **2b** wurden mit 10 ml Xylol 15 h gekocht, wobei Auflösung und dann Bildung eines neuen Niederschlags erfolgte; dieser wurde heiß abgesaugt. Ausb. 1.3 g vom Schmp. 241°C (aus Acetonitril). Rote FeCl<sub>3</sub>-Reaktion in Äthanol.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (348.2) Ber. C 55.19 H 3.18 N 12.07 Gef. C 54.7 H 3.20 N 12.1

*2-Cyan-N,N'-di(1-naphthyl)malondiamid (3c)*: 3.0 g **2c** wurden mit 15 ml Xylol in einem vorerhitzten Bad kurz zum Sieden gebracht: innerhalb 3–5 min erfolgte Auflösung und Bildung eines neuen Niederschlags, der nach weiteren 5 min abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Ausb. 1.25 g vom Schmp. 260°C (aus Acetonitril) nach Zers. um 245°C. In Äthanol nicht intensive braunrote FeCl<sub>3</sub>-Reaktion.

C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (379.4) Ber. C 75.97 H 4.52 N 11.08  
Gef. C 75.7 H 4.56 N 10.7 Mol.-Masse 379

*1-(1-Naphthyl)-2,4-dioxo-3-azetidincarbonitril (4b)*: 3.0 g **2c** wurden mit 15 ml Xylol 4 h gekocht, der gebildete Niederschlag heiß abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Ausb. 1.25 g, die bis 300°C nicht schmolzen. **4b** ist in Wasser und in den üblichen organ. Lösungsmitteln schwer, in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid unter Zers. löslich und wurde daher ohne weitere Reinigung analysiert.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (236.2) Ber. C 71.18 H 3.41 N 11.86 Gef. C 71.7 H 3.62 N 11.2

#### *5-Cyan-1,3-diphenylbarbitursäure (5a)*

a) **5a**·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N: 11.3 g **1** wurden in 20 ml Benzol mit 25.0 ml Phenylisocyanat und 10 ml Pyridin 1 d gekocht. Nach Erkalten wurden die gebildeten Kristalle abgesaugt und erst mit Benzol, dann mit wenig Acetonitril gewaschen. Ausb. 6.7 g (17%) vom Schmp. 264°C (aus Acetonitril).

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (384.4) Ber. C 68.74 H 4.20 N 14.58  
Gef. C 68.9 H 4.35 N 14.2 Mol.-Peak 305 entspr. **5a**

Aus der Mutterlauge schieden sich beim Stehenlassen veränderliche Mengen Diphenylharnstoff ab, die abgesaugt wurden; das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockne gedampft und der Rückstand in Äthanol in der Wärme aufgelöst. Nach Zugabe von Wasser und HCl fiel ein harziger Niederschlag, aus dem nach Umkristallisieren aus Benzol 5.1 g (24%) **2a** gewonnen wurden.

**5a**·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N entsteht auch bei Behandlung von **2a** mit Phenylisocyanat/Pyridin wie oben, ohne daß die Ausb. verbessert wurde.

b) **5a**: Die wäßrige Lösung von 500 mg **5a**·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N wurde durch einen Lewatit-Kationenaustauscher<sup>6)</sup> filtriert und i. Vak. eingedampft. Ausb. 395 mg **5a** (quantitat.), die nach 10stdg. Trocknen bei 110°C/14 Torr und Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther bis 300°C nicht schmolzen.

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (305.3) Ber. C 66.88 H 3.63 N 13.77  
Gef. C 66.5 H 3.68 N 13.9 Mol.-Masse 305

*Enolmethyläther 6a*: Zu 500 mg **5a** wurde eine äther. Diazomethanlösung aus 3 g Nitrosomethylharnstoff gegeben. Die Reaktion erfolgte unter starker N<sub>2</sub>-Entwicklung. Nach 4 h wurde der neue Niederschlag abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 500 mg (95%) **6a**, das nach Umkristallisieren aus Methanol um 220°C verharzt und bis 240°C allmählich schmilzt.

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (319.3) Ber. C 67.70 H 4.11 N 13.16 1 OCH<sub>3</sub> 9.72  
Gef. C 67.6 H 4.09 N 13.1 OCH<sub>3</sub> 9.83

*1,3-Bis(p-chlorphenyl)-5-cyanbarbitursäure (5b)*

a) **5b**·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N: 11.3 g **1** wurden in 20 ml Benzol mit 36.0 g *p*-Chlorphenylisocyanat und 10 ml Pyridin 1 d gekocht. Nach Erkalten schied sich ein kristallines Gemisch von *N,N'*-Bis-(*p*-chlorphenyl)harnstoff und **5b**·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N aus, das abgesaugt und erst mit Benzol, dann mit wenig Acetonitril gewaschen wurde. Das mit der Waschflüssigkeit vereinigte Filtrat wurde nach Zugabe von wenig Äther im Eisbad gekühlt, wobei 9.2 g (20%) Kristalle ausfielen, die nach Absaugen und Umkristallisieren aus Acetonitril/Äther bis 300°C nicht schmolzen. C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (453.3) Ber. C 58.29 H 3.11 N 12.36 Gef. C 57.8 H 3.26 N 12.2

Das nach Absaugen von **5b**·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N erhaltene Filtrat wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Äthanol in der Wärme gelöst, mit Wasser und nach Dekantieren von einer ersten harzigen Fällung mit HCl versetzt: dabei schieden sich bis 8.0 g (70%) **2b** aus, IR-identisch mit dem oben beschriebenen.

Die mit **2b** anstelle von **1** wiederholte Umsetzung ergab keine bessere Ausb. an **5b**·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.

b) **5b**: Die in der Wärme hergestellte wäßrige Lösung von 1.0 g **5b**·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N wurde durch einen Lewatit-Kationenaustauscher filtriert und i. Vak. zur Trockne gedampft. Ausb. 0.8 g Kristalle (97%), die nach 10stdg. Trocknen bei 110°C/14 Torr und Umkristallisieren aus Äthanol/Petroläther bis 300°C nicht schmolzen.

C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (374.2) Ber. C 54.57 H 2.42 N 11.23 Gef. C 54.8 H 2.66 N 10.9

*Enolmethyläther 6b*: 400 mg **5b** wurden mit einer äther. Diazomethanlösung aus 3 g Nitrosomethylharnstoff übergossen, wobei lebhaft Gasentwicklung erfolgte. Nach 4 h wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 300 mg (72%) vom Schmp. 216°C.

C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (388.2) Ber. C 55.68 H 2.86 N 10.82 1 OCH<sub>3</sub> 7.99  
Gef. C 55.7 H 2.90 N 10.4 OCH<sub>3</sub> 8.07

[237/73]