



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 103/30
C 07 C 102/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTCHRIFT** A5

⑪

630 339

②① Gesuchsnummer: 5400/77

②② Anmeldungsdatum: 29.04.1977

③③ Priorität(en): 30.04.1976 JP 51-50537

②④ Patent erteilt: 15.06.1982

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.06.1982

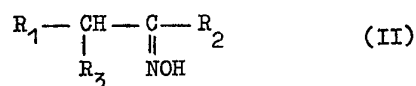
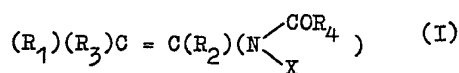
⑦③ Inhaber:
Sumitomo Chemical Company, Limited, Osaka
(JP)

⑦② Erfinder:
Motoo Hazama, Kyoto-shi/Kyoto (JP)

⑦④ Vertreter:
Bovard & Cie., Bern

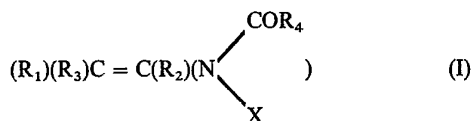
⑤④ Verfahren zur Herstellung von Enamiden.

⑤⑦ Enamide der Formel I, worin die Substituenten die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben, werden hergestellt, indem man Oxime mit wenigstens einem Wasserstoffatom in α -Stellung, entsprechend der Formel II, in Gegenwart eines Carbonsäureanhydrides der Formel $(R_4CO)_2O$ und Ruthenium als Katalysator hydriert, bei pro Mol Oxim mindestens zwei Mol Carbonsäureanhydrid eingesetzt werden. Das Verfahren ermöglicht selektive Herstellung von Enamiden mit hoher Ausbeute. Als Ausgangsmaterialien können Oxime der Syn- oder Anti-Form oder ein Gemisch davon verwendet werden. Enamide sind wertvolle Ausgangsstoffe für die chemische Industrie.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Enamiden der Strukturformel



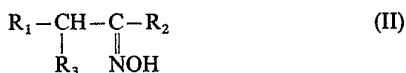
wobei bedeuten:

R_1 und R_2 unabhängig von einander ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Arylalkyl-, Aryl-, Cyano-, Acyl-, Carboxyl-, Carbamoylgruppe, den $-\text{CONR}_5\text{R}_6$ -Rest (wobei R_5 und R_6 unabhängig von einander für eine Alkyl-, Arylalkyl-, oder Arylgruppe stehen) oder den $-\text{COOR}_5$ -Rest (wobei R_5 die oben angegebene Bedeutung hat), wobei diese Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Arylalkyl- und Arylgruppen substituiert sind oder nicht substituiert sind; als Substituenten kommen in Betracht ein Halogenatom, ein Cyanrest, die Imidazolyl-, N-Acylimidazolyl-, Indolyl-, N-Acylindolylgruppe oder eine der nachfolgenden Gruppen, nämlich $-\text{COOR}_5$, $-\text{COR}_5$, $-\text{CONR}_5\text{R}_6$, $-\text{OR}_5$, $-\text{OCOR}_5$, $-\text{NR}_5\text{R}_6$, $-\text{NHCOR}_5$ und $-\text{N}(\text{COR}_5)_2$, wobei R_5 und R_6 die oben angegebene Bedeutung haben; weiterhin können R_1 und R_2 zusammen genommen einen alicyclischen Ring bilden;

R_3 hat die gleiche Bedeutung wie der Rest R_2 ; darüberhinaus kann R_3 für eine Hydroxyl-, Imidazolyl-, N-Acylimidazolyl-, Indolyl-, N-Acylindolylgruppe stehen oder für eine der nachfolgenden Gruppen, nämlich $-\text{COR}_5$, $-\text{OR}_5$, $-\text{OCOR}_5$, $-\text{NR}_5\text{R}_6$, $-\text{NHCOR}_5$ und $-\text{N}(\text{COR}_5)_2$, wobei R_5 und R_6 die oben angegebene Bedeutung haben;

R_4 eine Alkyl-, Arylalkyl- oder Arylgruppe; und

X ein Wasserstoffatom oder eine $R_4\text{CO}$ -Gruppe; dadurch gekennzeichnet, dass Oxime mit wenigstens einem Wasserstoffatom in α -Stellung, entsprechend der Strukturformel



in Gegenwart eines Carbonsäureanhydrides der Strukturformel



mit Ruthenium als Katalysator hydriert werden, wobei wenigstens 2 mol Carbonsäureanhydrid auf 1 mol Oxim eingesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der verwendete Rutheniumkatalysator in Form von Rutheniumkohlenstoff oder Rutheniumaluminiumoxid vorliegt; und der Anteil an Rutheniumkatalysator 0,001 bis 100 mol-% bezogen auf das Oxim der Formel (II) ausmacht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung bei einer Temperatur von 20 bis 120° C und bei einem Wasserstoffdruck von 1 bis 200 bar ausgeführt wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Enamiden. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Enamiden, wobei Oxime, die wenigstens ein Wasserstoffatom in α -Stellung aufweisen, in Gegenwart eines Carbonsäureanhydrides mittels einem Rutheniumkatalysator hydriert werden.

Enamide stellen bekanntlich wertvolle Ausgangsstoffe für die chemische Industrie dar. Beispielsweise können Enamide durch Reduktion in Acylamine umgewandelt werden oder durch Polymerisation können Polymere mit Aminogruppen erhalten werden. Weiterhin können Enamide als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Aminosäuren eingesetzt werden. Zum Beispiel können Acylaminoacrylsäurederivate durch Reduktion in Aminosäuren übergeführt

werden, oder durch eine asymmetrische Reduktion direkt optisch aktive Aminosäurederivate erhalten werden (vergl. „Chem. Comm.“ 1972, 10). Soweit bekannt ist, sind Enamide bisher nach den nachfolgend aufgeführten Verfahren hergestellt worden:

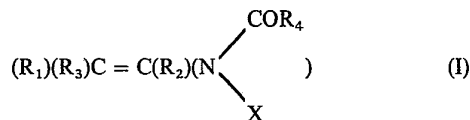
1. Durch die Reaktion von Nitrilen mit einem Grignardreagenz, gefolgt von anschliessender Acylierung [„Bull. Soc. Chim. Fr.“ 1454 (1965)];
2. Durch Reaktion von Aldehyden mit Amidinen [„J. Org. Chem.“ 26, 1097 (1961)];
3. Durch Reaktion von Acetalen mit Amidinen [Ber. 99, 2127 (1966)];
4. Durch Reaktion von Ketonen oder Aldehyden mit Ammoniak in Gegenwart von Titan-tetrachlorid, gefolgt von anschliessender Acylierung [„Tet. Lett.“ 4897 (1971)];
5. Durch Beckmann-Umlagerung von α,β -ungesättigten Ketoximen [„J. Org. Chem.“ 21, 520 (1956)];
6. Durch Dehydrohalogenierung von α -halogenierten Acylaminosäuren (U.S.-Patentschrift Nr. 2588968); und
7. Durch Eliminierung von Carbonsäuren aus N,O-Diacylhydroxylaminderivaten [„Bull. Chem. Soc. Jap.“ 47, 3109 (1974)].

Im Hinblick auf eine kommerzielle Herstellung im industriellen Massstab weisen diese bekannten Verfahren verschiedene Nachteile auf; insbesondere ist die Ausbeute gering, und es sind zahlreiche Reaktionsschritte, sowie teure Lösungsmittel oder teure Ausgangsmaterialien erforderlich.

Es ist auch schon vorgeschlagen worden, dass Oxime in Gegenwart eines Carbonsäureanhydrides mittels einem Platin-Metallkatalysator, wie etwa Platin, Palladium oder Rhodium hydriert werden können, wobei 1 mol Oxim 2 mol Wasserstoff aufnimmt und acylierte Produkte von primären Aminen erhalten werden [„J. Org. Chem.“ 25, 492, 1302 (1960); ibid. 23, 967 (1958); „J. Am. Chem. Soc.“ 70, 1150 (1948)].

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist festgestellt worden, dass Oxime mit wenigstens einem Wasserstoffatom in der α -Stellung in Gegenwart eines Carbonsäureanhydrides mittels einem Rutheniumkatalysator hydriert werden können; im Gegensatz zu der Verwendung von metallischen Plattinkatalysatoren hört die Absorption von Wasserstoff jedoch auf, nachdem gerade 1 mol Wasserstoff absorbiert worden ist, so dass Enamide selektiv in hoher Ausbeute erhalten werden, als Folge der Verschiebung der Doppelbindung, welche von der Umlagerung des α -Wasserstoffatoms verursacht wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren anzugeben, zur Herstellung von Enamiden der allgemeinen Strukturformel



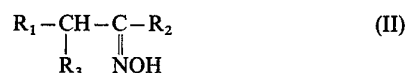
wobei bedeuten:

- R_1 und R_2 unabhängig von einander ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Arylalkyl-, Aryl-, Cyano-, Acyl-, Carboxyl- oder Carbamoylgruppe; ferner den $-\text{CONR}_5\text{R}_6$ -Rest (wobei R_5 und R_6 unabhängig von einander für eine Alkyl-, Arylalkyl- oder Arylgruppe stehen) oder den $-\text{COOR}_5$ -Rest (wobei R_5 die oben angegebene Bedeutung hat); weiterhin können die Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Arylalkyl- und Arylgruppen substituiert sein oder nicht substituiert sein; als Substituenten kommen in Betracht ein Halogenatom, eine Cyano-, Imidazolyl-, N-Acylimidazolyl-, Indolyl-, N-Acylindolylgruppe oder einer der nachfolgenden Reste, nämlich $-\text{COOR}_5$, $-\text{COR}_5$, $-\text{CONR}_5\text{R}_6$, $-\text{OR}_5$, $-\text{OCOR}_5$, $-\text{NR}_5\text{R}_6$, $-\text{NHCOR}_5$ und $-\text{N}(\text{COR}_5)_2$, wobei R_5 und R_6 die oben angegebene Bedeutung haben; schliesslich können R_1 und R_2 zusammen genommen einen alicyclischen Ring bilden;

R_3 hat die gleiche Bedeutung wie R_2 ; darüberhinaus kann R_3 eine Hydroxyl-, Imidazolyl-, N-Acylimidazolyl-, Indolyl-, N-Acylindolylgruppe bedeuten oder einen der nachfolgenden Reste, nämlich $-\text{COR}_5$, $-\text{OR}_5$, $-\text{OCOR}_5$, $-\text{NR}_5\text{R}_6$, $-\text{NHCOR}_5$ und $-\text{N}(\text{COR}_5)_2$, wobei R_5 und R_6 die oben angegebene Bedeutung haben;

R₄ eine Alkyl-, Arylalkyl- oder Arylgruppe; und
X ein Wasserstoffatom oder die R₄CO-Gruppe.

Die erfindungsgemässe Lösung dieser Aufgabe ist dadurch gekennzeichnet, dass Oxime mit wenigstens einem Wasserstoffatom in α -Stellung, entsprechend der Strukturformel

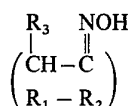


in Gegenwart eines Carbonsäureanhydrides der Strukturformel



unter Verwendung eines Rutheniumkatalysators hydriert werden.

Hinsichtlich der Ausgangsmaterialien können die beim erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Oxime in der Syn-Form, der Anti-Form vorliegen oder ein Gemisch beider Formen darstellen. In den Strukturformeln (I), (II) und (III) wird unter einer Alkylgruppe vorzugsweise eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen verstanden (zum Beispiel eine Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Sec-butyl-, Tert-butylgruppe und dergleichen). Unter einer Cycloalkylgruppe wird vorzugsweise eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen verstanden (zum Beispiel eine Cyclopropyl-, Cyclopentyl- oder Cyclohexylgruppe). Unter einer Cycloalkylalkylgruppe wird vorzugsweise eine der obengenannten Cycloalkylgruppen verstanden, die mit einer der obengenannten Alkylgruppen substituiert sind (zum Beispiel eine Cyclopropylmethyl- oder Cyclohexylmethylgruppe). Unter einer Arylgruppe wird vorzugsweise eine Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen verstanden (zum Beispiel eine Phenyl-, Toly-, Xyl-, Cumenyl- oder Naphthylgruppe). Unter der Bezeichnung Arylalkylgruppe wird vorzugsweise eine der obengenannten Arylgruppen verstanden, welche mit einer der obengenannten Alkylgruppen substituiert sind (zum Beispiel eine Benzyl-, Phenäthyl- oder Naphthylmethylgruppe). Unter der Bezeichnung Acylgruppe wird vorzugsweise der Rest -COR₅ verstanden, wobei R₅ die oben angegebene Bedeutung hat (zum Beispiel eine Acetyl-, Propionyl-, Pivaloyl-, Benzoyl- oder Phenylacetylgruppe). In den N-Acylimidazolyl- und N-Acylindolylgruppen hat die Bezeichnung Acyl die oben angegebene Bedeutung. Mit dem Ausdruck, dass R₁ und R₂ zusammen genommen einen alicyclischen Ring bilden können, soll ausgedrückt werden, dass ein alicyclischer Ring mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen vorliegt, zum Beispiel der Ring



wobei die Gruppierung -R₁-R₂- eine Trimethylen-, Tetramethylen-, Pentamethylen- oder Hexamethylenbrücke darstellen kann.

Zu besonderen beispielhaften Oximen, die beim erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden können, gehören:

Acetoxim, Methyläthylketoxim, Cyclohexanonoxim, Acetophenonoxim, Propiophenonoxim, Bentlyphenylketoxim, 1-Acetonaphthooxim, Propionaldoxim, Äthyl-5-cyano-2-oximinoveriat, Äthyl-3-phenyl-2-oximinopropionat, Äthyl-3-(3',4'-acetoxyphenyl)-2-oximinopropionat, Äthyl-2-oximinopropionat, Methyl-4-methyl-2-oximinoveriat, Propyl-3-methyl-2-oximinobutyrat, 3-(3-Indolyl)-2-oximinopropionsäure, Äthyl-4-methoxycarbonyl-2-oximinobutyrat und ähnliche Oxime.

Sofern die Oxime Wasserstoffatome in der α -Stellung und in der α' -Stellung aufweisen, verläuft die Verschiebung der Doppelbindung nach zwei verschiedenen Reaktionswegen, so dass ein Gemisch aus Enamiden erhalten wird.

Zu besonderen Beispielen für den R₄-Rest gehören eine Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Sec-butyl-, Tert-butyl-, Benzyl- oder Phenylgruppe und dergleichen. Diese Gruppen entsprechen den Acylresten der als Reaktionspartner eingesetzten Carbonsäureanhydride.

Als spezielle Beispiele für die erfindungsgemäss hergestellten Enamide seien die nachfolgenden Verbindungen genannt:

1-Acetylaminocyclohexen, 1-Diacetylaminocyclohexen, 2-Acetylaminobuten-1, 2-Diacetylaminobuten-1, 2-Acetylaminobuten-2, 2-Diacetylaminobuten-2, 1-Phenyl-1-acetylaminopropen-1, 1-Phenyl-1-diacetylaminopropen-1, 1,2-Diphenyl-1-acetylaminooäthylen, 1,2-Diphenyl-1-diacetylaminooäthylen, 1-(1-Naphthyl)-1-acetylaminooäthylen, 2-Methyl-1-acetylaminooäthylen, 2-Methyl-1-diacetylaminooäthylen, 1,2-Diphenyl-1-acetylaminoo-2-acetoxyäthylen, 1,2-Diphenyl-1-diacetylaminoo-2-acetoxyäthylen, 1,2-Diphenyl-1-diacetylaminoo-2-hydroxyäthylen, 1,2-Diphenyl-1-diacetylaminoo-2-hydroxyäthylen, Äthyl-5-cyano-2-acetylaminoo-2-pentenoat, Äthyl-5-cyano-2-diacetylaminoo-2-pentenoat, Äthyl-5-cyano-2-benzoylaminoo-2-pentenoat und ähnliche Enamide.

Nachfolgend werden die Massnahmen zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens beispielsweise im einzelnen erläutert.

Für die als Reaktionspartner dienenden Carbonsäureanhydride können beispielsweise die nachfolgenden Säureanhydride ausgewählt werden, nämlich: Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid, Isobuttersäureanhydrid, Valeriansäureanhydrid, Isovaleriansäureanhydrid, Pivalinsäureanhydrid, Phenyllessigsäureanhydrid, Benzoesäureanhydrid und ähnliche Säureanhydride. Der Anteil an diesen Carbonsäureanhydriden soll wenigstens die doppelte Molmenge an eingesetztem Oxim ausmachen; weiterhin können diese Carbonsäureanhydride zum grössten Teil als Reaktionspartner kombiniert mit einem Lösungsmittel eingesetzt werden.

Das als Katalysator eingesetzte Ruthenium kann in Form eines Oxides [zum Beispiel Rutheniumdioxid (RuO₂)] oder als metallisches Ruthenium eingesetzt werden; das Ruthenium kann auf einen Träger aufgebracht sein, so dass der Katalysator beispielsweise in Form von Rutheniumkohlenstoff oder Rutheniumaluminiumoxid vorliegt. Bezogen auf die mol-Menge Oxim soll der Anteil an Katalysator 0,001 bis 100 mol-% betragen; vorzugsweise beträgt der Katalysatoranteil 0,01 bis 10 mol-%. Brauchbare Katalysatoren sind handelsüblich zugänglich, beispielsweise von der Engelhard-Industries, Newark, N. J.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird üblicherweise in einem Lösungsmittel durchgeführt. Als Lösungsmittel kann das als Reaktionspartner eingesetzte Carbonsäureanhydrid selbst dienen, oder es werden Lösungsmittel vorgesehen, welche die Reaktion nicht stören. Beispiele für bevorzugte Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe (wie zum Beispiel Benzol, Toluol, Xylol), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie zum Beispiel Hexan, Cyclohexan), niedrige Carbonsäure (wie zum Beispiel Essigsäure, Propionsäure) und Mischungen aus diesen Lösungsmitteln. Das erfindungsgemässe Verfahren wird zweckmässig bei einer Temperatur oberhalb von 0° C durchgeführt. Je niedriger die Reaktionstemperatur ist, desto langsamer verläuft die Reaktion; andererseits führt die Anwendung zu hoher Reaktionstemperaturen zur Bildung von Nebenprodukten. Als Folge davon ist vorzugsweise eine Reaktionstemperatur von 20 bis 120° C vorgesehen. Die Hydrierung verläuft bereits unter einem Wasserstoffdruck von 1 bar; es ist jedoch möglich, einen Überdruck von 1 bis zu 200 bar Wasserstoff anzuwenden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung des erfindungsgemässen Verfahrens.

Beispiel 1:

1,13 g (10 mmol) Cyclohexanonoxim wurden in 20 ml Essigsäureanhydrid gelöst, und dieser Lösung 200 mg (0,1 mmol) eines 5-%igen Rutheniumkohlenstoffkatalysators zugesetzt. Die Hydrierung wurde bei 100° C unter einem Druck von 1 bar durchgeführt. Die Absorption von Wasserstoff hörte zu der Zeit auf, zu der ein äquimolarer Anteil (240 ml) Wasserstoff gerade absorbiert war. Danach wurde der Katalysator abfiltriert, und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Der erhaltene Rückstand wurde an Silicagel chromatographiert, wobei 0,12 g (Ausbeute 25,8%) 1-Acetylaminocyclohexan und 1,04 g (Ausbeute 57,5%) 1-Diacetylaminocyclohexen erhalten wurden.

Beispiele 2 bis 6:

Die erforderlichen Verfahrensschritte wurden analog zu Bei-

spiel 1 durchgeführt; die Abweichungen bestanden darin, dass andere Oxime als Ausgangsmaterialien eingesetzt worden sind. Die Ergebnisse sind mit der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Beispiel	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukte (Ausbeute %)
2	Propiophenonoxim	$\left\{ \begin{array}{l} \text{1-Phenyl-1-acetylaminopropen-1} \quad (26,9) \\ \text{1-Phenyl-1-diacetylaminopropen-1} \quad (54,8) \end{array} \right.$
3	Benzylphenylketoxim	$\left\{ \begin{array}{l} \text{1,2-Diphenyl-1-acetylminoäthylen} \quad (62,5) \\ \text{1,2-Diphenyl-1-diacetylminoäthylen} \quad (31,2) \end{array} \right.$
4	1-Acetonaphthoxim	1-(1-Naphthyl)-1-acetylminoäthylen (70,5)
5	Propionaldoxim	$\left\{ \begin{array}{l} \text{1-Acetylaminopropen-1} \quad (10,5) \\ \text{1-Diacetylaminopropen} \quad (23,2) \end{array} \right.$
6	Methyläthylketoxim	$\left\{ \begin{array}{l} \text{2-Acetylaminobuten-1} \quad (2,5) \\ \text{2-Diacetylaminobuten-1} \quad (4,1) \\ \text{2-Acetylaminobuten-2} \quad (5,3) \\ \text{2-Diacetylaminobuten-2} \quad (10,2) \end{array} \right.$

Beispiel 7:

2,27 g (10 mmol) Benzoinoxim wurden in 20 ml Essigsäureanhydrid gelöst, und dieser Lösung 200 mg des 5-%igen Rutheniumkohlenstoffkatalysators zugeführt. Die Hydrierung erfolgte bei 100° C unter einem Druck von 1 bar. Das Reaktionsgemisch wurde analog zu Beispiel 1 aufgearbeitet, wobei 0,42 g (14,4% Ausbeute) 1,2-Diphenyl-1-acetylmino-2-acetoxyäthylen, 0,62 g (18,4% Ausbeute) 1,2-Diphenyl-1-diacetylmino-2-acetoxyäthylen, 0,38 g (12,9%) α -Acetylaminodesoxybenzoin und 0,65 g (33,3%) α -Diacetylaminodesoxybenzoin erhalten wurden.

Die beiden letzteren Verbindungen stellen Ketoisomere von 1,2-Diphenyl-1-acetylmino-2-hydroxyäthylen und 1,2-Diphenyl-1-diacetylmino-2-hydroxyäthylen dar.

Beispiel 8:

1,84 g (10 mmol) Äthyl-5-cyano-2-oximinovaleriat wurden in 20 ml Essigsäureanhydrid gelöst, und dieser Lösung 200 mg (0,1 mmol) des 5-%igen Rutheniumkohlenstoffkatalysators zugefügt. Die Hydrierung erfolgte bei 100° C unter einem Druck von 1 bar. Die Absorption von Wasserstoff hörte gerade zu dem Zeitpunkt auf, zu dem ein äquimolarer Anteil an Wasserstoff absorbiert war. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch analog zu Beispiel 1 aufgearbeitet, wobei 1,26 g (Ausbeute 59,5%) Äthyl-5-cyano-2-acetylmino-2-pentenoat (Schmelzpunkt 103,1° C) erhalten wurden.

Elementaranalyse: (für $C_{10}H_{14}N_2O_3$)

Berechnet: C 57,13 H 6,71 N 13,32%

Gefunden: C 57,07 H 6,71 N 13,19%

25 IR-Absorption für die CN-Schwingung bei 2250 cm^{-1} ; und bei 1720, 1680 und 1660 cm^{-1} für die CO-Schwingung der Ester- und Amidgruppierung.

Das NMR-Spektrum in CDCl_3 ergab die nachfolgenden
30 τ -Werte: 1,7 (b.s., 1H, NH), 2,85 (m, 1H, CH), 5,40 (q, J=7Hz, 2H, CH_2), 7,23 (m, 4H, CH_2), 7,70 (s, 3H, CH_3 , CO), 8,57 (t, J=7Hz, 3H, CH_3)

Weiterhin wurden in Form einer öligen Substanz 0,76 g (Aus-
35 beute 31,0%) Äthyl-5-cyano-2-diacetylmino-2-pentenoat erhalten.

Elementaranalyse (für $C_{12}H_{16}N_2O_4$):

Berechnet: C 57,13 H 6,39 N 11,10%

Gefunden: C 57,08 H 6,41 N 11,13%

40 IR-Absorptionen bei 2250 cm^{-1} für die CN-Schwingung, sowie bei 1730, 1710, 1670 cm^{-1} für die CO-Schwingungen aus der Ester- und Amidgruppierung.

Das NMR-Spektrum in CDCl_3 ergab die nachfolgenden
45 τ -Werte: 2,9 (m, 1H, CH), 5,73 (q, 2H, CH_2), 7,43 (m, 4H, CH_2), 7,63 (s, 6H, CH_3CO), 8,70 (t, 3H, CH_3).

Beispiele 9 bis 11:

50 Die Reaktionsmassnahmen entsprachen im wesentlichen dem Beispiel 8; abweichend davon wurden die nachfolgend angegebenen Reaktionsbedingungen eingehalten; die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Beispiel	Lösungsmittel	Essigsäureanhydrid (g)	Druck (bar)	Ausbeute (%) $\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CH} =$ $\begin{array}{c} \text{NHAc} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{COOEt} \end{array}$	Ausbeute (%) $\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CH} =$ $\begin{array}{c} \text{NAc}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{COOEt} \end{array}$
9	Essigsäure	2,02	1	44,8	—
10	Toluol	2,02	50	65,5	—
11	Essigsäureanhydrid	20	50	77,1	5,1

Beispiel 12:

Das Verfahren wurde im wesentlichen analog zu Beispiel 9 durchgeführt; abweichend davon wurde anstelle von Essigsäure-

anhydrid Benzoessäureanhydrid eingesetzt. Hierbei wurden 0,81 g (Ausbeute 30%) Äthyl-5-cyano-2-benzoylamino-2-pentenoat erhalten.