

mit den Produkten überein, die man aus den entsprechenden Thionylanilinen und Dimethylbutadien erhält<sup>[2, 3]</sup> (Fp, Misch-Fp, IR-Spektrum).

#### Experimentelle Beispiele:

(1c) → (2c): 34,4 g (0,2 mol) *p*-Bromanilin wurden in 300 ml wasserfreiem Äther bei -20°C tropfenweise mit 15,1 g (0,1 Mol) Piperidin-*N*-sulfensäurechlorid versetzt. Sobald die Temperatur danach auf 0°C angestiegen ist, saugt man das Piperidinhydrochlorid ab und destilliert den Äther bei Zimmertemperatur ab. 34,5 g gelbbrauner Rückstand kristallisiert beim Anreiben; zweimal aus Methylchlorid umkristallisiert: 20,1 g.

(2a) → (3a): 18,0 g wie oben aus Anilin und Piperidin-*N*-sulfensäurechlorid hergestelltes Rohprodukt, wurde mit 20 ml Dimethylbutadien 6 Std. auf 70 bis 80°C erwärmt. Der beim Eindampfen verbleibende Rückstand wurde an 850 g Silicagel (Säule 4×90 cm) mit Hexan/Aceton (100:3 v/v) chromatographiert. Die ersten 300 ml enthielten 10,9 g rohes (3a). Dieses wurde in Äther aufgenommen, mit 1-proz. Salzsäure und 1-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, getrocknet, eingedampft und destilliert. Nach einem Vorlauf vom Kp = 35 bis 103°C/0,1 Torr wurden 3,8 g (3a) erhalten.

(3b) → (5b): 3,6 g (0,015 mol) (3b) wurden mit 2,9 g (0,015 mol) Perphthalsäure in 32 ml Äther 2 Std. bei -5°C stehen gelassen. Die Lösung wurde mehrmals mit 1-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt, getrocknet und abgedampft. 2,1 g Rückstand kristallisiert beim Anreiben. Zweimal aus Petroläther umkristallisiert: 1,8 g (5b), identisch (Fp, Misch-Fp, IR-Spektrum) mit aus *p*-Chlorsulfinylanilin und Dimethylbutadien (20 Std., 70°C, 68%) hergestelltem Produkt.

Eingegangen am 12. September 1966 [Z 331]

[1] *Houben-Weyl*: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart 1958, Bd. 11/2, S. 745.

[2] Zusammenfassung der Reaktion von Sulfinylanilinen: *G. Kresze*, Angew. Chem. 74, 135 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 89 (1962).

[3] *O. Wichterle* u. *J. Rocek*, Chem. Listy 47, 1768 (1953).

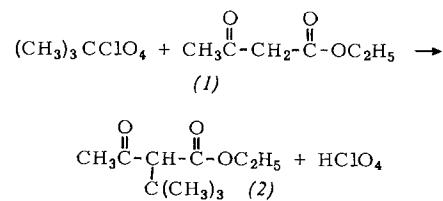
#### Einführung tertiärer Alkylgruppen in CH-acide Verbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. P. Boldt und cand. chem. W. Thielecke<sup>[\*]</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

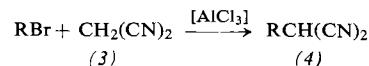
Malonsäuredinitril, Malonester und Acetylaceton lassen sich mit tert.-Butylhalogeniden oder Isobuten unter Lewis-Säure- bzw. Brönsted-Säure-Katalyse direkt tert.-butylieren<sup>[1, 2]</sup>. Für Acetessigester (1) erwiesen sich beide Verfahren als präparativ unbrauchbar<sup>[3]</sup>.

Wir erhielten 2-tert.-Butyl-acetessigester (2) mit 68-proz. Ausbeute durch Umsetzung von Acetessigester (1) mit tert.-Butylperchlorat in Nitromethan; auf gleiche Weise ließ sich 2-tert.-Amyl-acetessigester darstellen (Ausb. 65%). Die Konstitution von (2) [Kp (korr.) = 210°C/760 Torr; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4291]



ist durch Elementaranalyse und NMR-Spektrum [ $\delta = -1,05$  (9, s); -1,27 (3, t,  $J = 7$  Hz); -2,13 (3, s); -3,18 (1, s); -4,15 ppm (2, q,  $J = 7$  Hz)<sup>[4]</sup>] gesichert. Ferner steht das Massenspektrum im Einklang mit dem für 2-Alkylderivate des Acetessigesters ermittelten Fragmentierungsschema<sup>[5]</sup>.

#### An der Reaktion



prüften wir ferner, ob bei säurekatalysierten Alkylierungen CH-acider Verbindungen außer tert.-Butylbromid auch sterisch anspruchsvollere oder stärker zur Eliminierung von Halogenwasserstoff neigende tert.-Alkylhalogenide verwendbar seien. Die Ausbeuten an alkalierten Malonsäuredinitrilen (4) sind in der Tabelle angegeben; die Strukturen sind durch Elementaranalysen und NMR-Spektren gesichert.

	R	Ausb. (%)	<sup>1</sup> H-NMR-Daten [4] $\delta$ (ppm)
(4a)	$  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \text{CH}_3 \\    \quad   \\  \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}- \\    \quad   \\  \text{H} \quad \text{CH}_3  \end{array}  $	57	-0,97 (3, t; $J = 7$ Hz) -1,20 (6, s) -1,61 (2, q; $J = 7$ Hz) -3,52 (1, s)
(4b)	$  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \text{CH}_3 \\    \quad   \\  \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}- \\    \quad   \\  \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3  \end{array}  $	30	-0,95 (6, d; $J = 6,5$ Hz) -1,14 (6, s) ca. -1,8 (1, h; $J = 6,5$ Hz) -3,76 (1, s)
(4c)	$  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\    \quad   \\  \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}- \\    \quad   \\  \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3  \end{array}  $	4	-1,08 (9, s) -1,26 (6, s) -3,65 (1, s)
(4d)		17	-1,77 (12, s) -1,80 (12, s) ca. -2,15 (3, m) -3,28 (1, s)

Auch acide Methin-Protonen lassen sich unter Lewis-Säure-Katalyse durch tert.-Alkylgruppen substituieren. Methylmalonsäuredinitril lieferte mit Aluminiumchlorid und tert.-Butylbromid 3,3-Dicyan-2,2-dimethylbutan [Ausb. 38%; NMR-Spektrum:  $\delta = -1,23$  (3, s); -1,70 ppm (1, s)<sup>[4]</sup>].

**2-tert.-Butylacetessigester (2):** Unter Rühren gibt man bei 0°C innerhalb 3 Std. eine Lösung von 0,3 mol AgClO<sub>4</sub> in 180 ml Nitromethan in eine Mischung von 0,9 mol (1), 0,3 mol tert.-Butylbromid und 30 ml Nitromethan, hält dann noch 3 Std. bei 0°C, filtriert, wäscht mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet und vertreibt das Lösungsmittel. Überschüssiges (1) im Destillationsrückstand (0,425 mol) versetzt man durch 45-stdg. Rühren mit 425 ml 1N NaOH bei 40°C, extrahiert nach dem Erkalten mit Äther und destilliert den Abdampfrückstand der vereinigten und getrockneten Ätherauszüge. Ausbeute: 37,8 g (2); Kp = 95–98°C/12 Torr.

**Alkylierung von Malonsäuredinitril (3) [oder Methylmalonsäuredinitril]:** Man versetzt eine Lösung von 0,1 mol (3) und 0,1 mol Aluminiumchlorid in 30 ml Nitromethan bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mit 0,16 mol tert.-Alkylbromid und lässt 16 Std. für (4a) und 3,3-Dicyan-2,2-dimethylbutan) [48 Std. für (4b) und (4c); 10 Tage für (4d)] bei  $3^{\circ}\text{C}$  stehen. Nach Zersetzung des Aluminiumchlorids ( $\text{NaHCO}_3$ -Lösung/Eis) destilliert man mit Wasserdampf. Das nach dem Nitromethan übergehende (4a) oder 3,3-Dicyan-2,2-dimethylbutan war rein [(4b) wurde destilliert ( $K_p = 82-84^{\circ}\text{C}/2\text{ Torr}$ ), (4c) wurde gas-chromatographisch abgetrennt (Polyäthylenglykol 20 M,  $190^{\circ}\text{C}$ ); (4d) kristallisierte nach Zersetzung des Aluminiumchlorids und Entfernen des Lösungsmittels].

Eingegangen am 29. September 1966 [Z 338]

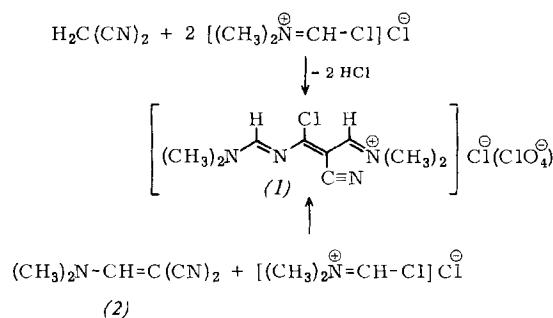
- [1] *P. Boldt u. L. Schulz*, Naturwissenschaften 51, 288 (1964).
  - [2] *P. Boldt u. H. Militzer*, Tetrahedron Letters 30, 3599 (1966).
  - [3] Vgl. auch *J. T. Adams, B. Abramovitch u. C. R. Hauser*, J. Amer. chem. Soc. 65, 552 (1943).
  - [4] In  $\text{CCl}_4$ , interner Standard Tetramethylsilan (= 0 ppm); relative Intensitäten in Klammern.
  - [5] *J. H. Bowie, S.-O. Lawesson, G. Schroll u. D. H. Williams*, J. Amer. chem. Soc. 87, 5742 (1965).
  - [\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

## Vilsmeier-Formylierung von Malonsäuredinitril, ein Weg zu substituierten Pyrimidin-5-carbonitrilen

Von Doz. Dr. Ch. Jutz und Dipl.-Chem. W. Müller

## Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

Malonsäuredinitril wird von Chlormethylen-dimethylammoniumchlorid (Dimethylformamidchlorid) oder von Dimethylformamid/POCl<sub>3</sub> (Vilsmeier-Reagens) sehr leicht zum *N,N*-Dimethyl-5-dimethylamino-3-chlor-2-cyan-4-azapenta-2,4-dien-iminiumchlorid (*1*) formyliert, das wir in Form des kristallinen Perchlorates (gelbe Nadelchen, Fp = 171 °C), mit 81 % Ausbeute isolierten. Elementaranalyse, UV-Spektrum ( $\lambda_{\text{max}} = 382 \text{ m}\mu$ , log ε = 4,80 in CH<sub>3</sub>CN), IR- und NMR-Spektrum, sowie weitere Umsetzungen bestätigen die Struktur (*1*). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (*1*) (in Trifluoressigsäure mit Tetramethylsilan als innerem Standard) finden sich vier Signale für die N-Methylgruppen (gehinderte Rotation um die C–N-Bindung, Anisotropie in der Methinkette): τ = 6,52 (3 H), τ = 6,45 (3 H), τ = 6,37 (3 H) und τ = 6,30 (3 H). Die beiden Methinprotonen erscheinen als Singulets mit τ = 1,55 (1 H) und τ = 1,30 (1 H).

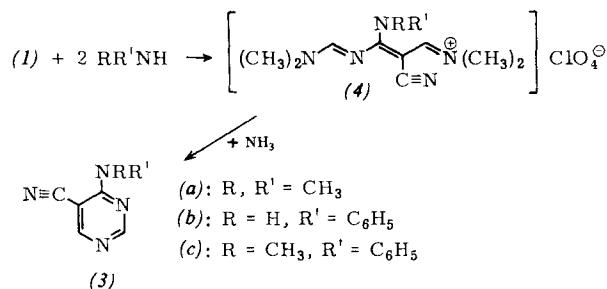


Da auch Dimethylaminomethylen-malonsäuredinitril (2) [1] glatt mit Dimethylformamidchlorid zu (1) reagiert, dürfte die Formylierung von Malonsäuredinitril über (2) verlaufen.

In (1) ist das Chloratom leicht gegen Basen, z. B. prim. und sek. Amine, auszutauschen. Beim Erwärmen mit wässriger Ammoniumchlorid-Lösung oder verdünntem Ammoniak erhält man aus (1) unter Ringschluß und Substitution 4-Dimethylaminopyrimidin-5-carbonitril (3a) (weiße Blättchen, Fp = 114 °C) mit ca. 60 % Ausbeute. Mit überschüssigem

Anilin oder Methylanilin reagiert (1) zum Azamethinsalz (4). Beim Erhitzen von (4) in verdünntem Ammoniak erfolgt Ringschluß zu den Pyrimidinen (3b) bzw. (3c) mit Gesamt-ausbeuten von 90 %.

(3b): weiße Nadelchen,  $F_p = 168^\circ\text{C}$ ; (3c): weiße Nadeln,  $F_p = 92^\circ\text{C}$ .



*N,N* - Dimethyl-5-dimethylamino-3-chlor-2-cyan-4-azapenta-2,4-dien-iminiumperchlorat (1):

a) 0,3 mol  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHCl Cl}^\ominus$  (bereitet aus 22 g DMF und Phosgen oder 38 g Oxalylchlorid) und 0,1 mol Malonsäuredinitril in 60 ml Chloroform auf dem Wasserbad erhitzen, wobei unter Verfärbung kräftige Reaktion eintritt und HCl entweicht. Chloroform im Vakuum abdampfen, Rückstand in wenig Eiswasser lösen und  $\text{NaClO}_4$  zufügen. Kristallbrei absaugen, mit Wasser waschen, trocknen und aus Acetonitril/Äther umkristallisieren: 25,5 g (1) (81 %), gelbe Nadelchen,  $\text{Fp} = 171^\circ\text{C}$ .

b) 0,03 mol  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHCl Cl}^\ominus$  (aus 2,2 g DMF) und 0,02 mol (2) in 20 ml Chloroform 1 Std. erhitzen und wie unter a) aufarbeiten. Ausbeute 5,0 g (1) (80 %).

#### 4-Dimethylaminopyrimidin-5-carbonitril (3a):

0,02 mol (1) in 50 ml gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung mit 1 ml konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung 10 min auf dem kochenden Wasserbad erhitzen. Aus der klaren Lösung scheiden sich beim Abkühlen Nadeln von (3a) ab. Mehrmals mit Chloroform extrahiert, Rückstand der vereinigten und getrockneten Extrakte aus Isopropanol oder wenig Wasser umkristallisiert: 1,70 g (3a) (58 %), weiße Nadeln,  $\text{Fp} = 114^\circ\text{C}$ .

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, TMS als innerer Standard):  $\tau = 6,64$  (6 H) für N-CH<sub>3</sub>,  $\tau = 1,54$  (1 H) und  $\tau = 1,40$  (1 H) für die Ringprotonen.

#### 4-Methylanilinopyrimidin-5-carbonitril (3c):

0,01 mol (1) und 3,2 g Methylanilin in wenig Chloroform 15 min erhitzen, mit Äther verreiben, wobei sich (4c) und Methylaniliniumchlorid kristallin abscheiden. Nach Kristallisation aus Acetonitril/Essigester schmilzt (4c) bei 192 °C. Erhitzen von (4c) mit 20 ml verd. Ammoniak ergibt (3c) in weißen Nadeln; nach Kristallisation aus Äthanol/Wasser 1,70 g (81 %).  $\text{mp} = 92^\circ\text{C}$ .

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, TMS als innerer Standard):  $\tau = 6,45$  (3H) für N-CH<sub>3</sub>;  $\tau = 2,38-2,80$  (5H) Phenylprotonen,  $\tau = 1,6$  (1H) und  $\tau = 1,3$  (1H) für Ringprotonen.

Eingegangen am 26. September 1966 [Z 339]

- [1] *H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 527 (1961); F. Eiden, Angew. Chem. 72, 77 (1960).*

## Umsetzungen von Benzoesäurenitriloxid mit Alkylidenphosphoranan

Von Prof. Dr. H. J. Bestmann und  
Dipl.-Chem. R. Kunstmann

Institut für Organische Chemie der Universität  
Erlangen-Nürnberg

Benzoesäurenitriloxid (1) und Dimethylmethyliden-triphenylphosphoran (2) vereinigen sich in wasserfreiem Benzol bei Raumtemperatur zum Betain (3) ( $F_p = 122^\circ C$ , Ausb. 54 %). Erhitzt man (3) im Vakuum (0.05 Torr) in einem