

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°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°C stehen. Nach Zersetzung des Aluminiumchlorids (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 gaschromatographisch abgetrennt (Polyäthenglykol 20 M, 190°C); (4d) kristallisierte nach Zersetzung des Aluminiumchlorids und Entfernen des Lösungsmittels].

Eingegangen am 29. September 1966 [Z 338]

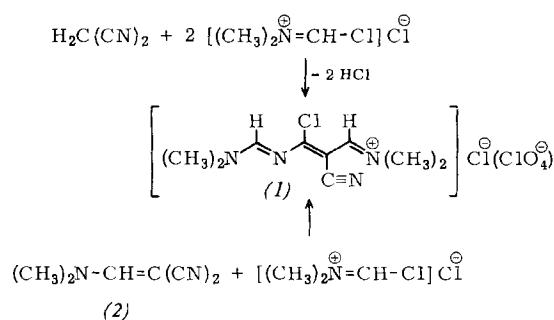
- [1] P. Boldt u. L. Schulz, Naturwissenschaften 51, 288 (1964).
- [2] P. Boldt u. H. Militzer, Tetrahedron Letters 30, 3599 (1966).
- [3] Vgl. auch J. T. Adams, B. Abramovitch u. C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 65, 552 (1943).
- [4] In CCl_4 , interner Standard Tetramethylsilan (= 0 ppm); relative 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-carbonitriilen

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_3 (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, $F_p = 171^{\circ}\text{C}$), mit 81 % Ausbeute isolierten. Elementaranalyse, UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 382 \text{ m}\mu$, log $\epsilon = 4,80$ in CH_3CN), IR- und NMR-Spektrum, sowie weitere Umsetzungen bestätigen die Struktur (1). Im $^1\text{H-NMR}$ -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): $\tau = 6,52$ (3 H), $\tau = 6,45$ (3 H), $\tau = 6,37$ (3 H) und $\tau = 6,30$ (3 H). Die beiden Methinprotonen erscheinen als Singulets mit $\tau = 1,55$ (1 H) und $\tau = 1,30$ (1 H).

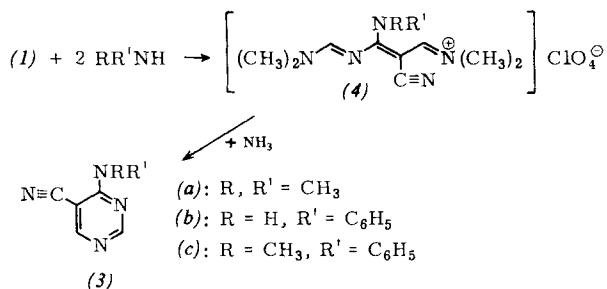


Da auch Dimethylaminomethylen-malonsäuredinitril (2)¹¹ glatt mit Dimethylformamidchlorid zu (1) reagiert, dürfte die Formylierung von Malonsäuredinitril über (2) verlaufen.

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, $F_p = 114^{\circ}\text{C}$) 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 $(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{N}}\text{CHCl} \overset{\ominus}{\text{Cl}}$ (bereitet aus 22 g DMF und Phosgen oder 38 g Oxalychlorid) 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 NaClO_4 zufügen. Kristallbrei absaugen, mit Wasser waschen, trocknen und aus Acetonitril/Äther umkristallisieren: 25,5 g (1) (81 %), gelbe Nadelchen, $F_p = 171^{\circ}\text{C}$.
- b) 0,03 mol $(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{N}}\text{CHCl} \overset{\ominus}{\text{Cl}}$ (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 NH_4Cl -Lösung mit 1 ml konz. 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 umkristallisieren: 1,70 g (3a) (58 %), weiße Nadeln, $F_p = 114^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS als innerer Standard): $\tau = 6,64$ (6 H) für $\text{N}-\text{CH}_3$, $\tau = 1,54$ (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 %), $F_p = 92^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS als innerer Standard): $\tau = 6,45$ (3 H) für $\text{N}-\text{CH}_3$; $\tau = 2,38-2,80$ (5 H) Phenylprotonen, $\tau = 1,6$ (1 H) und $\tau = 1,3$ (1 H) 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).

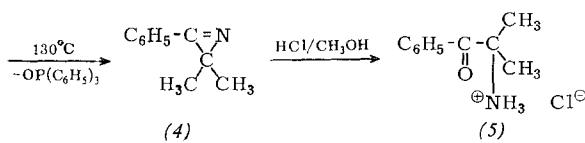
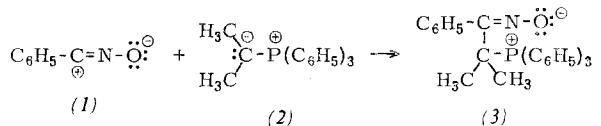
Umsetzungen von Benzoesäurenitriloxid mit Alkylenphosphoraten

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

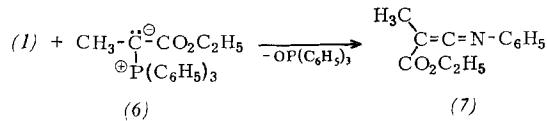
Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg

Benzoesäurenitriloxid (1) und Dimethylmethylen-triphenylphosphoran (2) vereinigen sich in wasserfreiem Benzol bei Raumtemperatur zum Betain (3) ($F_p = 122^{\circ}\text{C}$, Ausb. 54 %). Erhitzt man (3) im Vakuum (0,05 Torr) in einem

rotierenden Kugelrohr auf 130 °C, so spaltet sich Triphenylphosphinoxid ab, und es destilliert quantitativ das Azirin (4) über, das im IR-Spektrum eine charakteristische Bande bei 5,7 μ und im UV-Spektrum eine Absorption bei 246 m μ zeigt [11] (Kernresonanz: Singulett für die Methylprotonen bei $\tau = 8,51$, Multiplett für die aromatischen Protonen bei $\tau = 2,3$). (4) wird in methanolischer Salzsäure zum Aminoketon-hydrochlorid (5) verseift (Pikrat, Fp = 174 °C, Lit. [12] 175 °C).

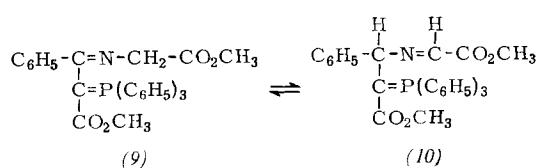
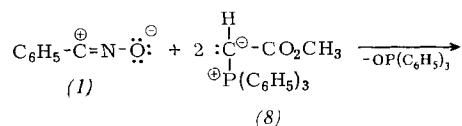


Das Nitriloxid (1) reagiert in Benzol mit 1-Äthoxycarbonyl-äthylliden-triphenylphosphoran (6) zum Ketenimin-Derivat (7), dem β -Phenylimino- α -methylacrylsäure-äthylester ($K_p = 140$ °C/0,05 Torr; charakteristische IR-Bande bei 4,92 μ ; Ausb. 68%). In welchem Stadium der Reaktion der Phenyl-



rest wandert, kann noch nicht entschieden werden; Zwischenstufen wurden bisher nicht isoliert. (7) ergibt bei der alkalischen Verseifung Methylmalonsäure und Anilin.

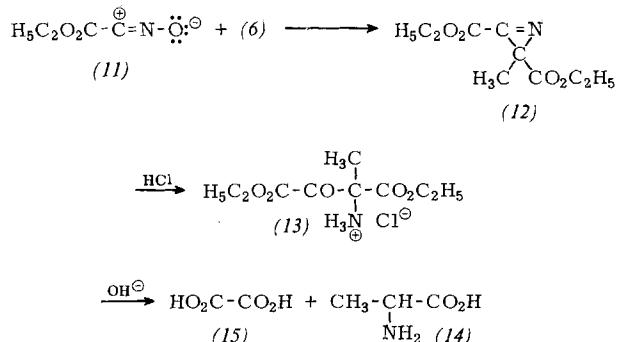
Bei der Umsetzung von Benzoesäurenitriloxid (1) mit Methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran (8) reagieren zwei Moleküle (8) mit einem Molekül (1) zum Ylid (9) ($F_p = 206$ °C, Ausb. 67%). Das Ylid (9) zeigt im IR-Spektrum die für Alkoxycarbonylalkylen-phosphorane charakteristische verschobene Estercarbonylbande bei 6,15 μ [3] und steht nach Kernresonanzuntersuchung in Lösung im Gleichgewicht mit seiner tautomeren Form (10).



Die Elementaranalysen aller angeführten Verbindungen geben die richtigen C-, H- und N-Werte. Die hier aufgezeigten Reaktionsmöglichkeiten von Alkylenphosphoraten mit Nitriloxiden werden eingehend studiert.

Zusatz bei der Korrektur:

Inzwischen wurde bei der Umsetzung von Cyanameisensäure-äthylester-N-oxid (11) mit (6) in siedendem Benzol das Azirin (12) isoliert [$K_p = 80$ °C/0,05 Torr; Ausb. 65%; IR: breite Bande mit 2 Schultern bei 5,7–5,8 μ ; UV: $\lambda_{\text{max}} = 214$, 267 m μ ; Kernresonanz: Singulett für die Protonen der Methylgruppe am Ring bei $\tau = 8,33$; 2 Triplets für die Methylprotonen der Estergruppen bei $\tau = 8,54$ und 8,72; 2 Quartetts für die Methylenprotonen der Estergruppen bei $\tau = 5,51$ und 5,82]. Ein (3) analoges Betain wurde bei dieser Reaktion nicht gefunden.



Beim Behandeln von (12) mit wässriger HCl wird der Ring zum bisher nicht isolierten β -Amino- β -methyl- α -oxobernsteinsäure-diäthylester-hydrochlorid (13) geöffnet, das bei alkalischer Verseifung in Alanin (14) und Oxalsäure (15) gespalten wird.

Eingegangen am 11. August 1966 [Z 336]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] G. Smolinsky, J. org. Chemistry 27, 3557 (1962), gibt für Azirine typische IR- und UV-Absorptionen bei 5,74 μ bzw. 240 m μ an.

[2] S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 57 (1911).

[3] H. J. Bestmann u. H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964).

Isolierung von Tetracyclo[6.3.1.0^{2,6}]dodecan und Pentacyclo[7.3.1.1^{4,12}.0^{2,7}.0^{6,11}]tetradecan (Diamantan) aus Erdöl

Von Dr. S. Hála und Prof. Dr. S. Landa

Institut für synthetische Kraftstoffe und Erdöl,
Technische Hochschule für Chemie, Prag (Tschechoslowakei)

und von Dr. V. Hanuš

Institut für physikalische Chemie der tschechoslowakischen
Akademie der Wissenschaften, Prag (Tschechoslowakei)

Aus dem naphthenischen, in der Umgebung von Hodonín (Tschechoslowakei) geförderten Erdöl, aus welchem seinerzeit Adamantan (1) [1] und unlängst 1-Methyladamantan und 2-Methyladamantan [2] isoliert wurden, haben wir jetzt zwei weitere kristalline Naphthene mit adamantanoider Struktur isoliert, von denen das eine tetracyclisch und das andere pentacyclisch ist.

Beide Kohlenwasserstoffe, welche in der zwischen 200 und 300 °C siedenden Erdölfaktion vorkommen, geben bei extractiver Kristallisation ein Addukt mit Thioharnstoff; bei der Thermodiffusionstrennung werden sie im unteren Teil der Kolonne konzentriert. Sie wurden durch präparative Gas-chromatographie und anschließende Sublimation und Kristallisation gereinigt.

Der tetracyclische Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$, welcher in etwa 95-proz. Reinheit [3] gewonnen wurde, schmilzt bei 153 bis 154 °C. In seinem Massenspektrum kommen am häufigsten das Molekülion (Intensität = 100) und die Fragmentionen $C_6H_8^+$ und $C_6H_7^+$ (37 bzw. 24), $C_9H_{11}^+$ und $C_9H_{12}^+$ (28 bzw. 20), $C_7H_7^+$ (19), $C_{10}H_{13}^+$ (11), $C_3H_5^+$ (11) und $C_5H_7^+$ (10) vor. Im IR-Spektrum erscheinen neben den CH- und CH_2 -Valenzschwingungsbanden (bei 2935, 2920, 2905, 2865 und 2843 cm $^{-1}$) und den Banden der CH_2 -Deformationsschwingungen (bei 1480, 1464 und 1450 cm $^{-1}$) Banden mittlerer und kleiner Intensität, u.a. bei 1352, 1099, 1075, 996, 965, 928 und 881 cm $^{-1}$. Die Signale der Protonen im ^1H -NMR-Spektrum (HA=100) befinden sich zwischen $\tau = 7,80$ und 8,84 und bilden ein kompliziertes Multiplett, das aus mehreren überlappenden, relativ schmalen Banden bei $\tau = 8,05$, 8,15, 8,27, 8,64 und 8,78 besteht. Bei $\tau = 8,35$ bis 8,51 befindet sich ein Multiplett mit aufgelöster Feinstruktur.