

sich bisher hauptsächlich auf deren Hydrolyse-Reaktionen. Als heterologes Keton sollte B ähnlich den entsprechenden Ketonen mit sekundären Aminen unter Protonen-Katalyse zu Enaminen C kondensieren.

In der Literatur sind erst zwei Fälle für diese Austauschreaktion beschrieben. So wurde 2-Amino-3-cyan-inden^[2] und 1-Amino-2-cyan-1-cyclopenten^[6] mit Anilin bzw. Benzylamin zu den N-Aryl- und N-Benzylverbindungen umgesetzt. Cyclische N,N-Dialkylcyan-enamine waren nur durch Acylierung von Enaminen mit Chlorcyan zugänglich^[3]. Nach teilweise vergeblichen Versuchen, Verbindungen des Typs A mit Alkyhalogeniden am Stick-

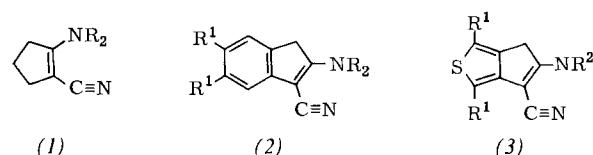
Eliminierungsreaktionen an Trichlorbutylacetaten

Von Günther Maahs, Lutz Rohrschneider,
Peter Jürgen Frenzel und Günther Peitscher^[*]

Herrn Professor Franz Broich zum 65. Geburtstag gewidmet

Während über die Bildung von Chlorhydrinäthern und -estern von Monoolefinen bereits umfangreiches Versuchsmaterial vorliegt^[1], sind entsprechende Untersuchungen an Diolefinen nur in sehr geringem Umfang bekannt^[2]. Speziell bei einem Molverhältnis Diolefin : Chlor = 1 : 2 erhielt man ein überaus komplexes Gemisch von Additions- und Substitutionsprodukten. Wir stellten Trichlor-

Tabelle 1. Durch Transaminierung erhaltene N,N-Dialkyl-cyan-enamine (1)–(3). Bei allen Verbindungen wurden zufriedenstellende analytische Daten erhalten.



Verb.	R	R	R ¹	Ausb. (%)	Fp. (°C) Kp (°C/Torr)	C≡N (IR) (cm ⁻¹)	N—CH (NMR) (in CDCl ₃)
(1a)	CH ₃	CH ₃		79	33 95–98/0.5	2180	3.10/s [b]
(1b)	—CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —			44	145–148/1	2170	3.50/m
(1c)	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅		63	175–180/10 ⁻³	2170	4.50/s
(2a)	CH ₃	CH ₃	H	20 [a]	137	2190	3.05/s [c]
(2b)	—CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —	H	H	47	176	2190	3.60/m
(2c)	—CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —	CH ₃		≈100	223–225	2180	3.70/m
(3a)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	74 [a]	222	2180	3.15/s
(3b)	—CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —	CH ₃	CH ₃	90	223	2190	3.65/m
(3c)	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	(CH ₃) ₃ C	80	196	2180	3.70/m

[a] Über das Cyanketon dargestellt.

[b] Koaleszenz bei –87 °C.

[c] Koaleszenz bei –23.2 °C; ΔG^{*} = 12.4 kcal/mol.

stoff zu alkylieren, wurden die durch Dinitril-Cyclisierungen erhaltenen Cyan-enamine^[4] durch Umsetzung mit sekundären Aminen im Überschuß bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von geringen Mengen Hydrochlorid in N,N-Dialkyl-cyan-enamine überführt (siehe Tabelle 1). Bei höher siedenden Aminen erhitzt man mit oder ohne Lösungsmittel unter Rückfluß, bei niedrig siedenden verwendet man Autoklaven oder Bombenrohre.

Der partielle Doppelbindungscharakter der C—N-Bindung in diesen Cyan-enaminen lässt sich durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie quantitativ erfassen^[4].

1-Cyan-2-N,N-dimethylamino-1-cyclopenten (1a):

54 g (0.5 mol) 1-Amino-2-cyan-1-cyclopenten^[5] werden in 200 ml Dioxan gelöst, 63 g (1.4 mol) Dimethylamin eingeleitet und 1 g Dimethylammoniumchlorid zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird 24 Std. im Autoklaven auf 165 °C erhitzt. Nach dem Evaporieren des Lösungsmittels wird das Produkt im Vakuum destilliert. Ausbeute 54 g (79%) (1a), farbloses, bei 33 °C erstarrendes Öl.

Eingegangen am 27. Mai 1971 [Z 452]

[1] E. C. Taylor u. A. McKillop, Advances Org. Chem. 7, 3 (1970).

[2] D. L. Garmaise u. S. Gelblum, Can. J. Chem. 38, 1639 (1960).

[3] M. E. Kuehne, J. Amer. Chem. Soc. 81, 5400 (1959).

[4] R. Helmers, noch unveröffentlicht.

[5] Für die freundliche Überlassung danke ich der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik

[6] M. Lamant, Ann. Chim. (France) 4, 87 (1959).

butylacetate (Chlorhydrinacetate des Butadiens) dar und klärten ihre Eliminierungsreaktionen auf.

In eine Lösung von Butadien in Eisessig wird Chlor (Molverhältnis C₄H₆:Cl₂ = 1:2) im Dunkeln bei 15–18 °C in Gegenwart von etwas Sauerstoff geleitet. (Es können auch Butadien und Chlor gleichzeitig in Eisessig eingeleitet werden.)

Nach Abtreiben des Eisessigs geht bei der Destillation bei 0.3 Torr bei 75–78 °C (bei 11 Torr 116–120 °C) eine Fraktion (Ausbeute 25–35%, n_D²⁰ = 1.4783) über, die auf einer 50-m-Polyphenyläther-Kapillarsäule bei 175 °C in vier Komponenten aufgetrennt werden konnte. Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchung mit der GC/MS-Kombination sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

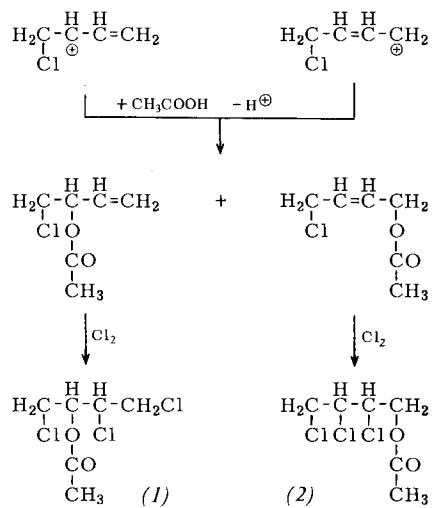
Nach Tabelle 1 sind die Komponenten 1 und 2 sowie 3 und 4 massenspektrometrisch weitgehend gleich, beide Gruppen jedoch deutlich zu unterscheiden. Der hohe Anteil an Bruchstücken der Masse 73 (—CH₂OCOCH₃) in den Komponenten 3 und 4 deutet auf das 1-Acetat (2) hin, da beim 2-Acetat dieses Bruchstück nicht entstehen kann. Das Reaktionsprodukt besteht demnach aus 61% des Trichlor-sek.-butylacetats [(1-Chlormethyl-2,3-dichlor-

[*] Dr. G. Maahs, Dr. L. Rohrschneider, Dr. P. J. Frenzel und Ing. G. Peitscher
Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG
437 Marl

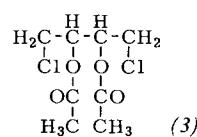
Tabelle 1. Ergebnisse mit der GC/MS-Kombination (Perkin-Elmer-Fraktometer F 6/MAT-Massenspektrometer CH 4).

Signal	Brutto-Ret.-Zeit [min]	Flächen [%]	Rel. Intensität [%]				
			m/e				
			43	49	61	73	169
1	10.9	9.1	100	2.8	3.1	0.2	0.5
2	11.3	52.3	100	2.6	2.9	0.2	0.7
3	11.9	15.1	100	3.1	5.1	16.2	0.02
4	13.3	23.5	100	2.9	3.8	18.7	0.01

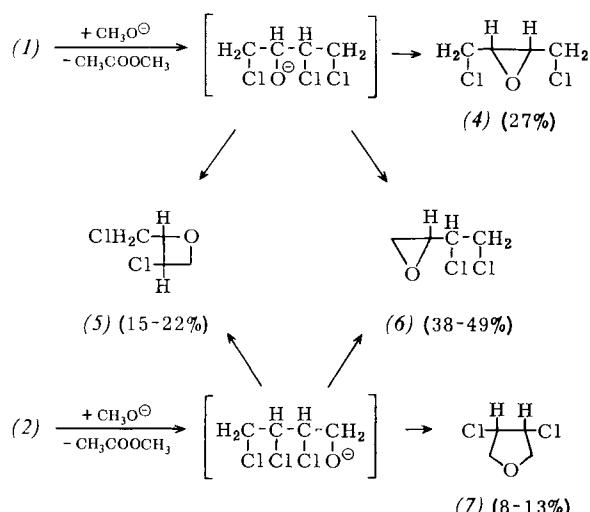
propylacetats] (1) und 39% des Trichlor-n-butylacetats-(2,3,4-Trichlorbutylacetats) (2), die sich jeweils aus zwei Diastereomeren zusammensetzen.



Die übrigen Fraktionen der Destillation wurden nicht untersucht. Aus den hochsiedenden Anteilen kristallisierte ein weißer Feststoff aus ($F_p = 115\text{--}116^\circ\text{C}$ aus Methylcyclohexan), der nach dem NMR- und Massenspektrum die Struktur (3) hat.



Das Gemisch von (1) und (2) wurde sodann in methanolischer Lösung mit äquimolekularer Menge Natriummethanolat bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Fil-



tration des Kochsalzes und Abziehen des Lösungsmittels destillierte der Rückstand bei 57–70°C/10 Torr (Ausbeute 60%, $n_D^{20} = 1.4790$).

Das Produkt wurde gaschromatographisch präparativ in vier Komponenten getrennt. Nach den Massenspektren handelt es sich um Isomere der Summenformel C₄H₆OCl₂. Aus den NMR- und IR-Spektren wurden die vier cyclischen Strukturen (4)–(7) zugeordnet. Im abdestillierten Methanol fand sich ferner ein bezogen auf das Produkt äquimolekularer Anteil an Methylacetat.

Die nucleophile Substitution hat demnach offensichtlich eine intramolekulare Eliminierung unter Ringschluß zur Folge. [Die Zahlen in Klammern geben die Grenzwerte der Anteile an, die bei verschiedenen Versuchsversionen (Reaktionszeit 10–120 min, Reaktionstemperatur 20 bis 65°C, Einsatz methanolischer Kalilauge) gefunden wurden.]

Eingegangen am 30. Juni 1971 [Z 464]

[1] Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1962, Bd. V/13, S. 775ff.

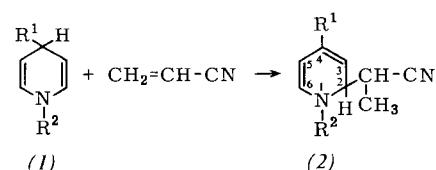
[2] Siehe z. B. W. Groshnik u. R. A. Mallory, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4610 (1950).

Addition von Acrylnitril an Derivate des 1,4-Dihydropyridins

Von Reinhard A. Sulzbach und Abul F. M. Iqbal*

Das 1,4-Dihydropyridin-System interessierte bisher in erster Linie im Hinblick auf seine Rolle als Zwischenglied bei der Wasserstoff-Übertragung mit Pyridinnucleotiden^[1,2]. Die mit 1,4-Dihydropyridin-Verbindungen durchgeföhrten Reaktionen sind auf wenige Beispiele beschränkt^[3–6].

Wir fanden nun, daß 1,4-Dihydropyridine des Typs (1) mit Acrylnitril in überraschender Weise zu den 2-substituierten 1,2-Dihydropyridinen (2) reagieren.



- (a), R¹=R²=Trimethylsilyl
- (b), R¹=H, R²=2,6-Dichlorbenzyl
- (c), R¹=H, R²=Phenyl

Führt man die Reaktion mit molarem Überschuß an Acrylnitril durch, so kann das Diels-Alder-Addukt aus (2) und Acrylnitril isoliert werden.

1,4-Dihydrochinoline reagieren mit Acrylnitril analog zu 2-substituierten 1,2-Dihydrochinolinen, wie am Beispiel des 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydrochinolins gezeigt werden konnte.

Damit eine Reaktion zwischen einem 1,4-Dihydropyridin und Acrylnitril zustandekommt, muß ein H-Atom an C-4 des Dihydropyridinrings vorhanden sein. Nach zehntägigem Erhitzen von 4-Methyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyridin und Acrylnitril auf 100°C wurde nur unumgesetztes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Das

[*] Dr. R. A. Sulzbach und Dr. A. F. M. Iqbal
Monsanto Research S. A.
CH-8050 Zürich, Eggibühlstraße 36 (Schweiz)