

ANGEWANDTE CHEMIE

88. Jahrgang 1976
Heft 10
Seite 311–346

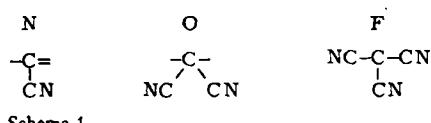
Die O—C(CN)₂-Analogie

Von Kurt Wallenfels, Klaus Friedrich, Jürgen Rieser, Werner Ertel und Herbert K. Thieme^[*]

Den Verbindungen des Sauerstoffs, d. h. O—H-Säuren, Ethern, Chinonen, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäureestern sowie Aminoxiden, Sulfoxiden und Phosphinoxiden werden die Verbindungen gegenübergestellt, die anstelle des charakteristischen O-Atoms das Strukturelement C(CN)₂ enthalten. Die Analogienpaare stimmen im typischen Verhalten oft überraschend gut überein. Der Sinn solcher Analogiebetrachtungen liegt vor allem in der Abschätzung von Reaktivitäten; die Grenzen sind erreicht, wo spezifische Eigenschaften der Strukturelemente eine Rolle spielen.

1. Die Cyanogruppe als elektronegativierender Substituent

Ein früher Versuch, das Verhalten von Atomen in einem Atomverband durch eine Maßzahl zu charakterisieren, war das 1932 von Pauling formulierte Konzept der Elektronegativität^[1]. Diese ist ein Maß für die Anziehung, die ein Atom auf die Bindungselektronen ausübt. Es ist nun eine alte Erfahrung in der Organischen Chemie, daß die Größe dieser Anziehungskraft nicht allein durch die Natur des Atoms selbst bestimmt wird, sondern auch von den Atomen oder Atomgruppen abhängt, mit denen es verbunden ist. Eine der am stärksten elektronegativierend wirkenden Gruppen ist die Cyanogruppe. Je mehr CN-Gruppen ein Kohlenstoffatom trägt, desto größer wird seine Elektronenanziehung. Man kann eine Art Elektronegativitätsreihe CN-substituierter Kohlenstoffatome aufstellen, die etwa derjenigen der Atome N, O und F entspricht, und sie diesen wie in Schema 1 gezeigt zuordnen.



Schema 1

Wir haben in den letzten Jahren dieses heuristische Konzept^[2] verfolgt und eine große Zahl von CN-substituierten Verbindungen in Analogie zu solchen mit N und O synthetisiert und deren Eigenschaften studiert. In dieser Zusammenfassung sollen Verbindungen verglichen werden, die sich allein dadurch voneinander unterscheiden, daß sie anstelle eines Sauerstoffatoms das Strukturelement C(CN)₂ enthalten. Es kann durch Doppel- oder Einfachbindungen mit Kohlenstoff oder Wasserstoff verbunden sein, ferner mit Stickstoff, Schwefel und Phosphor. Die C(CN)₂-Verbindungen sind also Analoge von Alkoholen, Ethern, Chinonen, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren und deren Derivaten sowie Aminoxiden, Sulfoxiden und Phosphinoxiden.

Als einfachster Fall einer Analogiereaktion soll die Dissoziation eines Protons von O und von C(CN)₂ verglichen werden. Man erkennt (Tabelle 1), daß die pK_a-Werte der C(CN)₂—H-Säuren 3.7–4.5 Einheiten kleiner sind als die der entsprechenden O—H-Säuren. Diese Differenz der pK_a-Werte ist noch größer bei Verbindungsreihen, in denen zwei oder gar drei Sauerstoffatome durch C(CN)₂-Gruppen ersetzt sind. Innerhalb einer Serie vergleichbarer Verbindungen ist jedoch die gleiche Aciditätsabstufung festzustellen. So kann man, wie Rappoport^[7] gezeigt hat, anhand bekannter pK_a-Werte von O—H- oder C(CN)₂—H-Säuren nicht bekannte pK_a-Werte analoger Verbindungen abschätzen.

Die Protonierungsreaktionen der Anionen von O—H-Säuren sind sehr schnelle, diffusionskontrollierte Prozesse.

[*] Prof. Dr. K. Wallenfels, Doz. Dr. K. Friedrich, Dr. J. Rieser, Dr. W. Ertel und Dr. H. K. Thieme
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, 7800 Freiburg

Tabelle 1. pK_a -Werte von O—H- und C(CN)₂—H-Säuren.

| O—H-Säure | pK_a | C(CN) ₂ -Säure |
|-----------------------------------|----------|---|
| H ₂ O | 15.7 [3] | 11.25 [3] |
| CH ₃ CO—OH | 4.76 [4] | CH ₃ CO—C(CN) ₂ H |
| C ₆ H ₅ —OH | 9.92 [5] | C ₆ H ₅ —C(CN) ₂ H |

Carbanionen von C(CN)₂—H-Säuren (Malonsäuredinitril und Derivate) werden ähnlich schnell protoniert. An der zunächst angenommenen Diffusionskontrolle wurden neuerdings Zweifel geäußert^[8]. Die hohen Geschwindigkeiten lassen jedenfalls vermuten, daß die hohe C—H-Acidität CN-substituierter Verbindungen eher auf polaren Feldeffekten oder induktiven Effekten beruht als auf der Stabilisierung der Carbanionen durch Elektronendelokalisation, wie es für die aciden Nitroalkane zutrifft^[8].

Dieses Beispiel zeigt bereits die Hauptanwendung des Analogieprinzips: die Abschätzung von Reaktivitäten. Analog bedeutet keinesfalls gleich, was immer dann besonders deutlich wird, wenn spezifische Eigenschaften der beiden Strukturelemente eine besondere Rolle spielen, z. B. die Möglichkeit des Sauerstoffs, mit seinen freien Elektronenpaaren Assoziationen über Wasserstoffbrücken zu bilden, oder die Fähigkeit der Nitrilgruppe, eine benachbarte negative Ladung zu stabilisieren^[8].

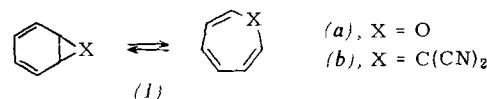
Tabelle 2. Vertikale PE-Ionisierungsenergien von O—C(CN)₂-Analogenpaaren.

| O-Verb. | Vertikale PE-Ionisierungsenergie [eV] | C(CN) ₂ -Verb. |
|--------------------|--|--|
| H ₂ O | 12.67 [9] | 12.68 [10] |
| O ₂ | 11.55 [11] | (NC) ₂ C=C(CN) ₂ |
| O ₃ | 12.53 [14] | (NC) ₂ Δ ^{-(CN)₂} |
| H ₂ C=O | 10.88 [9] | H ₂ C=C(CN) ₂ |

Daß die beiden Strukturelemente auch quantitativ einen ähnlichen Einfluß im Atomverband haben, zeigt ein Vergleich der vertikalen PE-Ionisierungsenergien (Tabelle 2).

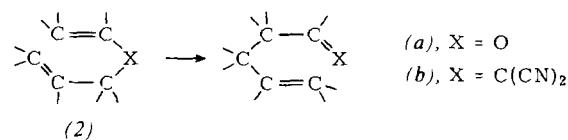
2. Ether—C(CN)₂-Verbindungen

Wenn die C(CN)₂-Gruppe mit zwei Alkyl- oder Cycloalkylgruppen verbunden ist, entstehen Verbindungen, die recht stabil und wie die entsprechenden Ether chemisch indifferent sind. Reaktive Verbindungen sind zu erwarten, wenn die Strukturelemente O oder C(CN)₂ in ein delokalisierbares Elektronsystem eingebaut sind. In solchen Fällen beobachtet man vorwiegend Umlagerungen. Klassische Beispiele hierfür sind die Valenztautomerie im 7-Oxanorcaradien-Oxepin- (1a)^[16] und 7,7-Norcaradienidcarbonitril-Cycloheptatrien-1,1-dicarbonitril-System (1b)^[17] sowie die sigmatropen 3,3-Verschiebungen vom Typ der Cope- und Claisen-Umlagerung. In völli-



ger Analogie zueinander werden Allyl-vinyl-ether (2a)^[18] und Allyl-vinyl-malonitril (2b)^[19] thermisch umgelagert.

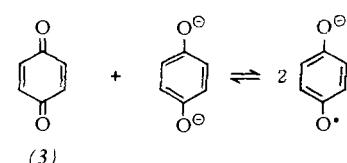
Daß die durch Substitution veränderte Elektronegativität des C-Atoms bei der Cope-Umlagerung eine entscheidende Rolle spielt, zeigten kinetische Untersuchungen von Cope et al. an Verbindungen vom Typ (2) mit X=C(CN)₂, C(COOR)(CN) und C(COOR)₂^[19]. Die Geschwindigkeiten dieser Reaktionen erster Ordnung nehmen in der angegebenen Reihenfolge erheblich ab.



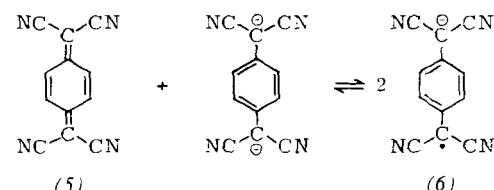
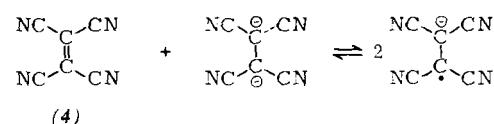
Trotz intensiver Bemühung gelang es Cope nicht, die klassische Claisen-Umlagerung der Aryl-allyl-ether an Verbindungen durchzuführen, die anstelle des Sauerstoffs die Gruppierung C(CN)₂ enthalten^[20]. Hier wird wieder eine Grenze der Analogie erkennbar: Offenbar können die in Resonanz zu den π -Elektronen des aromatischen Ringes stehenden freien Elektronenpaare des Sauerstoffs einen Stabilisierungsbeitrag leisten, wenn im Übergangszustand das energiearme aromatische System aufgehoben wird. Diese Möglichkeit ist bei den C(CN)₂-„Ethern“ nicht gegeben.

3. Chinone – Tetracyanochinodimethane

Beide Strukturelemente haben die Fähigkeit, in geeigneten Systemen ungepaarte Elektronen zu stabilisieren. Man erkennt dies beim Sauerstoff schon an der Elektronenanordnung im O₂-Molekül sowie an der hohen Stabilität der Semichinone. Diese Radikalionen entstehen, wenn Benzochinon (3) bei geeignetem pH-Wert mit Hydrochinon gemischt wird.

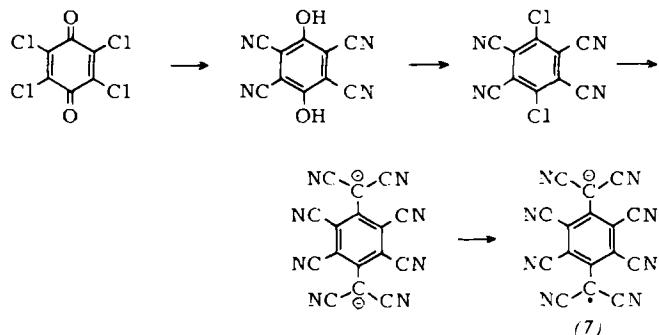


Dementsprechend reagiert Tetracyanoethylen (4) mit dem Dianion des Tetracyanoethans^[21] sowie Tetracyanochinodimethan (5) mit dem Dianion des Tetracyano-p-xylols^[22].



In beiden Fällen liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Radikal-anionen. Das Radikal-anion (6) von Tetracyanochinodimethan ist vor einiger Zeit sehr populär geworden, weil seine Komplexe mit Tetrathiafulvalen der Prototyp organischer Metalle^[23] sind, d.h. organischer Verbindungen mit metallartiger Leitfähigkeit; ihnen wurde sogar Supraleitfähigkeit noch bei 57 K nachgesagt.

1965 haben wir Tetracyanobenzochinon (9) (Tabelle 3) dargestellt^[24] und auf seine außerordentliche Oxidationskraft hingewiesen. Es wurde versucht, auch von diesem Chinon das C(CN)₂-Analoge zu synthetisieren (Schema 2)^[25].



Schema 2

Octacyano-p-xylool ließ sich bisher nur als Dianion herstellen (Dipyridiniumsalz). Bei seiner anodischen Oxidation treten im Polarogramm zwei Stufen auf, die man der Oxidation zum Radikal-anion (7) bzw. zum Octacyano-p-chinodimethan (10) zuordnen kann; die Halbstufenpotentiale liegen bei 661 bzw. 1290 mV^[25].

Das Radikal-anion (7) ist stabil genug, um es in Lösung herstellen zu können. Man erhält es durch Oxidation des Dipyridiniumsalzes mit Brom. Aus dem vollständig aufgelösten ESR-Spektrum können die ¹⁴N-Kopplungskonstanten zwei Sätzen äquivalenter Kerne entnommen werden: $a_{N^{\cdot}} = 1.09$

Auch Tetracyanohydrochinon liefert unter analogen Bedingungen das Radikal-anion^[25]. Der polarographische Vergleich einer Serie von Chinonen mit den cyano-substituierten Chinodimethanen geht aus Tabelle 3 hervor. Die Potentiale der C(CN)₂-Analogen liegen erheblich positiver als die der O-Verbindungen.

4. Carbonylverbindungen – Alkylidenmalononitrile

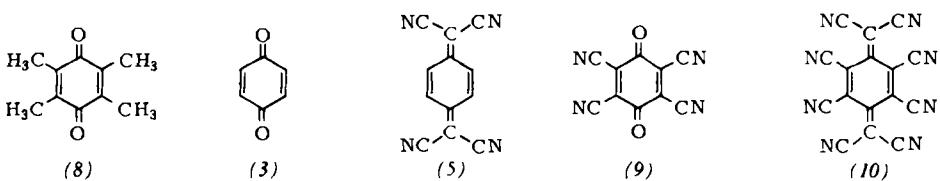
Zwei Reaktionstypen beherrschen die Chemie der Carbonylverbindungen: Beim ersten sind sie passiver Partner einer nucleophilen Addition am Carbonylkohlenstoffatom. Dieser Typ charakterisiert die Additions- und – nach anschließender Elimination – Substitutionsreaktionen. Beim zweiten Typ bilden die Carbonylverbindungen nach der primären Abstraktion eines Protons in α -Position das aktive Agens einer solchen Additions- oder Additions-Eliminations-Reaktion. Wie Tabelle 4 zeigt, erfüllen die Alkylidenmalononitrile nahezu alle Erwartungen, die man in diesem Sinne haben kann.

4.1. Hydratation

Die reversible Hydratation von Aldehyden und Ketenen ist eine der am besten untersuchten Reaktionen von Carbonylverbindungen^[42]. Hin- und Rückreaktion können durch Säuren oder Basen katalysiert werden. Normalerweise reicht jedoch die Nucleophilie des Wassers aus, um die Reaktion auch ohne Katalysator ablaufen zu lassen. Der Hydratisierungsgrad ist stark konstitutionsabhängig. So ist z.B. Formaldehyd in wässriger Lösung fast vollständig und Acetaldehyd zur Hälfte, andere Aldehyde oder Ketone wie Aceton sind fast gar nicht hydratisiert.

Trotzdem findet bei solchen Carbonylverbindungen (11) ebenfalls eine Addition von Wasser statt; die Wasserabspaltung aus dem Addukt ist nur viel schneller, wie Untersuchun-

Tabelle 3. Polarographische Daten von Chinonen und cyano-substituierten Chinodimethanen [a].



| | Chinon/Semichinon | | | | Semichinon/Dianion | | | | $\Delta E_{1/2}$ [mV] | $\log K$ | I_2/I_1 |
|----------|-------------------|----|----------------------|---------------------|--------------------|----|---------------------|--|--------------------------|----------|-----------|
| | $E_{1/2}$ [mV] | s | C_L [mol/l] | I_1 [μ A] | $E_{1/2}$ [mV] | s | I_2 [μ A] | | | | |
| (8) [26] | – 760 | | | | – 1635 | | | | 875 | 15 | |
| (3) [26] | – 400 | | | | – 1340 | | | | 940 | 16 | |
| (5) | 303 | 63 | $19.3 \cdot 10^{-4}$ | 108 | – 348 | 82 | 86 | | 651 | 11 | 0.80 |
| (9) | 995 | 68 | $7.57 \cdot 10^{-4}$ | 67 | 174 | 69 | 53 | | 821 | 14 | 0.79 |
| (10) | 1209 | 53 | $6.28 \cdot 10^{-4}$ | 61 | 661 | 63 | 56 | | 548 | 9 | 0.92 |

[a] $E_{1/2}$: Halbstufenpotentiale, gemessen gegen die Bezugselektrode Ag/AgCl (Benzonitril mit $(CH_3)_4NCl$ gesättigt); s: Steigungen der Geraden in den logarithmischen Analysen; C_L : Konzentration der Lösungen; I: Normierte Grenzströme $I = I_d / (\omega^{1/2} \cdot C_L)^{-1}$; ω : Umdrehungszahl; K: Semichinonbildungskonstante; $\Delta E = E_{1/2} - E_{2/2}$.

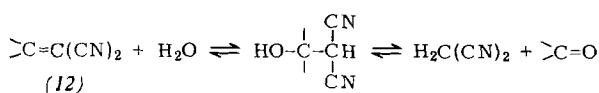
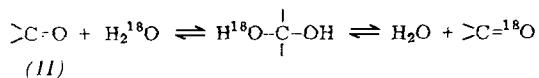
und $a_{N^{\cdot}} = 0.125$ Gauss. HMO-Berechnungen deuten auf eine hohe Spindichte an den Dicyanomethylengruppen und auf eine niedrige Spindichte an den kernständigen Cyanogruppen hin^[25].

gen mit ¹⁸O-markiertem Wasser gezeigt haben. Entsprechend reagieren die C(CN)₂-Verbindungen (12)^[27, 28, 34]. Man erkennt die analoge Reaktivität sowohl von Carbonylverbindungen als auch von Wasser und

Tabelle 4. Analogreaktion von Carbonylverbindungen und Alkylenmalononitrilen.

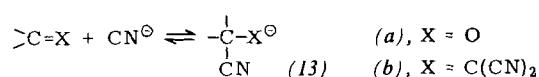
| | Carbonylverbindung | Alkylenmalononitril | Lit. |
|--|---------------------------------------|--|--------------|
| Reaktionspartner | >C=O | >C=C(CN)_2 | |
| H_2O | Hydratbildung | Wasseranlagerung | [27, 28, 34] |
| CN^\ominus | Cyanhydrine | (1-Cyanoalkyl)malononitrile | [28] |
| HSO_3^\ominus | Bisulfitaddukt | Bisulfitaddukt | [28] |
| PX_3 | zwitterionisches Addukt | zwitterionisches Addukt | [30] |
| P-Ylide | Olefinierung | Olefinierung (Ausbeute geringer) | [29] |
| Dihydropyridine (NADH-Modelle) | Alkohole (mit NADH-Dehydrogenasen) | Alkylmalononitrile | [31] |
| $\text{H}_2\text{C}\leq$ | Knoevenagel-Kondensation | Adduktbildung – Eliminierung erst bei höherer Temperatur | [32] |
| $\text{R}_2\text{CHOH}/\text{Al}(\text{OR})_3$ | Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion | Reduktion zu Alkylmalononitrilen (Ausbeuten geringer) | [33] |
| NaBH_4 | Alkohole | Alkylmalononitrile | [34] |
| R-Mg-Hal | Alkohole | Alkylmalononitrile | [39] |
| | $\text{C}=\text{O}$ | $\text{C}=\text{C(CN)}_2$ | |
| H_2O | Carbonsäuren | Acylmalononitrile | [36, 37] |
| N_3^\ominus | Carbonsäureazide | (1-Azidoalkylen)malononitrile | [37, 38] |
| Arenz/AlCl ₃ | Friedel-Crafts-Acylierung | Dicyanovinylierung | [33–35] |
| | $\text{RO}-\text{C}=\text{O}$ | $\text{RO}-\text{C}=\text{C(CN)}_2$ | |
| R-Mg-Hal | Grignard-Reaktion zu Alkoholen | Grignard-Reaktion zu monosubstituierten Malononitrilen | [39] |
| $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$ | Aldolreaktion | Substitution von RO— durch $(\text{NC})_2\text{HC}-$ | [40] |
| | Phenoxyesther-Friessche Verschiebung | Phenoxymethylen-malononitril-analoge Umlagerung (Ausbeuten geringer) | [34] |
| | $\text{N}_3-\text{C}=\text{O}$ | $\text{N}_3-\text{C}=\text{C(CN)}_2$ | |
| Thermolyse | Isocyanat-Folgeprodukte | Ketenimin-Folgeprodukte | [41] |

Malononitril. So haben wir die Reaktion einerseits zur Darstellung von Aldehyden benutzt^[34], andererseits ist sie auch zur Synthese von Alkylenmalononitrilen geeignet^[28].



4.2. Cyanhydrinbildung

Durch Addition von Cyanwasserstoff an Aldehyde oder Ketone entstehen Cyanhydrine. Bekannterweise werden die Reaktionen durch kleine Mengen an Basen stark beschleunigt. Das effektive Nucleophil ist offenbar das Cyanid-Ion. Alkylenmalononitrile reagieren analog und bilden die Anionen der (1-Cyanoalkyl)malononitrile (13b)^[28].



Die (1-Cyanoalkyl)malononitrile sind starke Säuren und haben dementsprechend stabile Salze. Dies ist sicher der Grund dafür, daß sich bei aromatisch substituierten Alkylenmalononitrilen keine Kondensationsreaktion anschließt. Eine der

Benzoinkondensation analoge Reaktion konnten wir nicht beobachten.

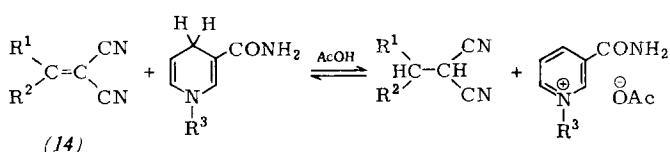
4.3. Reduktion

Bei der Reduktion von Aldehyden und Ketonen findet in der Regel der Transfer eines Protons und zweier Elektronen vom Reduktionsmittel zum Carbonylkohlenstoffatom statt. Es entsteht das Alkoholat-Ion, das – gewöhnlich durch Wasser – zum Alkohol protoniert wird. Die Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion wird als Hydridübertragung formuliert. Als Mechanismen diskutiert man: einen cyclischen Prozeß unter Beteiligung von einem mol Alkoholat pro mol Carbonylverbindung und einen nicht-cyclischen Verlauf unter Beteiligung von zwei mol Alkoholat pro mol Carbonylverbindung^[42].

Wir haben Alkylenmalononitrile den Bedingungen der Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion unterworfen^[33]. Den Fortgang der Reaktion kann man gut an der Menge des entstehenden Acetons kontrollieren. Die Ausbeuten der Alkylmalononitrile sind jedoch relativ gering (aus *p*-Nitrobenzylidenmalononitril entstehen 15 %, aus Benzylidenmalononitril 35 % der Benzylverbindung). Wir vermuten, daß die Koordination des Carbonylsauerstoffatoms mit dem Metall eine wesentlich stärkere Positivierung am direkt benachbarten Kohlenstoffatom zur Folge hat als etwa die Koordination der Stickstoffatome der $\text{C}(\text{CN})_2$ -Verbindungen. Diese dürften sich vergleichsweise wenig auf die Aufnahme des nur schwach nucleophilen Wasserstoffs im Aluminium-isopropanolat auswirken. Komplexe Hydride mit stark nucleophilem Wasserstoff, z. B. Natriumtetrahydridoborat, reduzieren dagegen Alkylenma-

Iononitrile mit ähnlich guten Ausbeuten wie Aldehyde oder Ketone^[34].

In allen biologischen Systemen spielt die Reduktion von Carbonylverbindungen zu Alkoholen unter Verwendung von Dihydropyridinen als Reduktionsmittel eine zentrale Rolle in Stoffwechselwegen verschiedenster Art. Es ist wesentlich für die Regulierbarkeit von Abbau und Synthese in den lebenden Zellen, daß diese Wasserstoffübertragungsreaktionen kinetisch so gehindert sind, daß sie nur mit Hilfe katalysierender Proteine (Dehydrogenasen) ablaufen können. Es war daher überraschend, daß einige Alkyldienmalononitrile (14) glatt durch NADH oder Modellverbindungen wie 1-Benzyl-1,4-dihydronicotinsäureamid reduziert werden, ohne daß die Reaktion einer Katalyse bedarf, wenn man von der Förderung durch schwache Säuren absieht^[31]. Die C(CN)₂-Analogen gewisser Aldehyde und Ketone verhalten sich also wie die Quasicarbonylverbindung Thiobenzophenon^[43] und einige durch Halogensubstitution hochpolarisierte Carbonylverbindungen wie Trifluoracetaldehyd^[44] und Hexachloracetone^[45]. Die Ausbeuten der Reaktion liegen je nach den Substituenten R¹ und R² zwischen 40 und 95 %. Es ist bemerkenswert, daß Benzhydrylidien-malononitril (14), R¹=R²=C₆H₅, im Gegensatz zum thioanalogen Benzophenon nicht reduziert wird^[31].



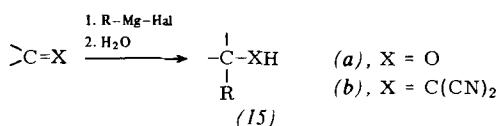
R¹, R² = H, Alkyl, Aryl

R³ = Benzyl, 2,6-Dichlorbenzyl

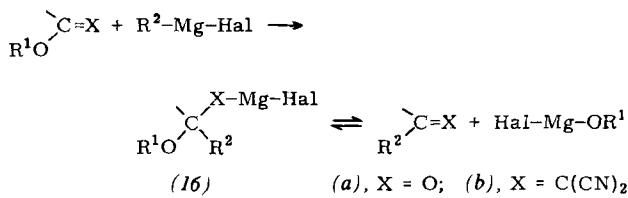
Die Umsetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoff wie bei den biochemischen Wasserstoffübertragungen und den meisten Modellreaktionen direkt vom Dihydropyridin zum aktivierte Olefin übertragen wird. Es findet also kein Austausch des Dihydropyridinwasserstoffs mit Protonen des Reaktionsmediums statt, auch dann nicht, wenn man in 20proz. alkoholischer Essigsäure arbeitet. Dies wurde durch Verwendung von [4,4'-D₂]-1-Benzylnicotinsäureamid als Reduktionsmittel nachgewiesen^[31]. Die Lösungsmittelabhängigkeit des Isotopeneffekts (H/D=5–9) ist mit der Vorstellung im Einklang, daß sich ein Molekülkomplex aus Donor und Acceptor bildet, in welchem der Übergang von einem Proton und zwei Elektronen erfolgt.

4.4. Reaktion mit Grignard-Verbindungen

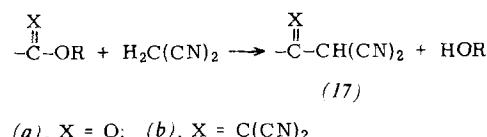
Sehr ähnlich ist das Reaktionsverhalten von Carbonylverbindungen und deren C(CN)₂-Analogen bei den Umsetzungen mit Grignard-Verbindungen. So ergeben Aldehyde und Ketone meist in hohen Ausbeuten die Alkohole (15a), Alkyldienmalononitrile die Alkylmalononitrile (15b)^[39].



Auch die Umsetzung von Grignard-Reagentien mit den esteranalogen C(CN)₂-Verbindungen ist untersucht worden^[39]. Wie bei der Reaktion mit Estern spaltet das labile Primäraddukt (16b) ein Alkoholat-Ion ab; die Umsetzung zu Verbindungen vom Typ (15b) schließt sich im allgemeinen als Folgereaktion an.



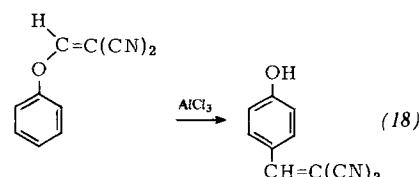
Dieses analoge Reaktionsverhalten ist verständlich, da Grignard-Reaktionen im wesentlichen mit dem nucleophilen Angriff eines potentiellen Carbanions am positiv geladenen Kohlenstoffatom eingeleitet werden und damit die Elektronegativitäten der beiden Strukturelemente in der ersten Reaktionsphase eine entscheidende Rolle spielen.



Carbonylverbindungen und deren C(CN)₂-Analoge entsprechen einander auch im Reaktionsverhalten gegenüber CH-aciden Verbindungen oder deren Carbanionen^[40, 46]; ein Beispiel ist die Reaktion zu (17a) oder (17b).

4.5. Friessche Verschiebung

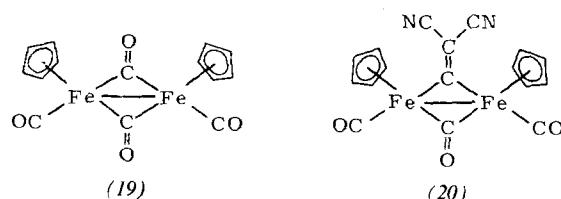
Zur Synthese aromatischer Hydroxyketone zieht man die Friessche Verschiebung der direkten Acylierung vor. Die analogen Darstellung aromatischer Hydroxylaldehyde, ausgehend von Ameisensäurephenylester, untersuchten Olah et al.^[47]. Sie erhielten jedoch kein Umlagerungsprodukt, sondern komplexe Kondensationsprodukte, deren Auftreten sie durch Sekundärreaktionen des Phenols erklären, das bei der sauer katalysierten Decarbonylierung sowohl des Ausgangsstoffes als auch des Umlagerungsproduktes entstehen kann. Wir versuchten trotz dieser negativen Befunde die Analogreaktionen^[34], ausgehend vom O-dicyanvinylierten Phenol, in der Annahme, daß die Abspaltung des Dicyanomethylencarbens wegen dessen



Instabilität weniger begünstigt ist als die O-analoge Decarbonylierung. Tatsächlich haben wir, wenn auch nur in 5 % Ausbeute, ein Umlagerungsprodukt erhalten. Es ist p-Hydroxybenzhydrylidienmalononitril (18).

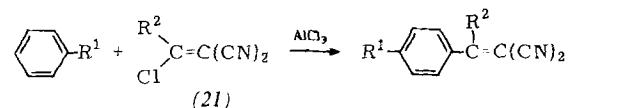
Freies Dicyanomethylencarben, das C(CN)₂-Analoge des Kohlenmonoxids, konnte bisher nicht dargestellt werden. Das

Carben verhält sich aber als Ligand in Übergangsmetallkomplexen, z. B. (20), durchaus entsprechend wie Kohlenmonoxid im Komplex (19)^(48, 49).



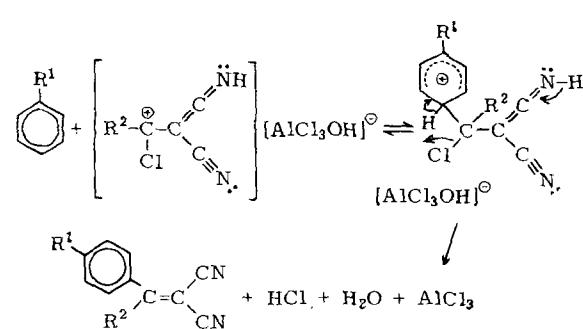
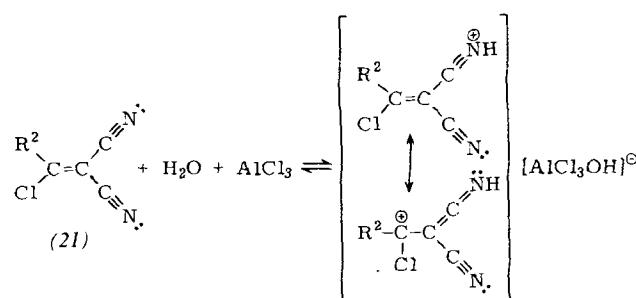
4.6. Reaktion mit Arenen

Geht man analog zur Friedel-Crafts-Ketonsynthese vor und setzt Arene mit (1-Chloralkyliden)malononitrilen (21) in Gegenwart von Aluminiumchlorid um, so erhält man in glatter Reaktion die O-analogen Produkte^[35].



$R^1 = H, CH_3, Cl, OCH_3, OH$, auch Thiophen und Naphthalin
 $R^2 = H, CH_3$

Wir haben viele Arene mit aktivierten Olefinen teilweise unter Variation der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Katalysatormenge) umgesetzt und dabei gefunden, daß diese Reaktionen einen breiten präparativen Anwendungsbereich haben^[33-35]. Kennzeichnend für die Umsetzungen ist, daß sie in wasserfreiem Medium überhaupt nicht

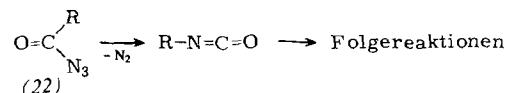


Schema 3

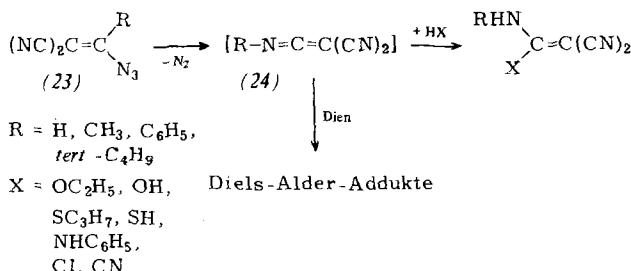
in Gang kommen. Wir schlagen deshalb, auch aufgrund spektroskopischer Untersuchungen, den in Schema 3 gezeigten Reaktionsverlauf vor^[33].

4.7. Pyrolyse von (1-Azidoalkyliden)malononitrilen

(1-Azidoalkyliden)malononitrile (23) lassen sich analog den Carbonsäureaziden (22) aus den entsprechenden Vinylchloriden gewinnen^[41]. Im Gegensatz zu den meisten Vinylaziden verhalten sich die Verbindungen (23) auch bei der Pyrolyse wie die Carbonsäureazide (22) und ergeben eine Curtius-analoge Umlagerung. Das Ketenimin (24) lässt sich durch Absang-reaktionen nachweisen.

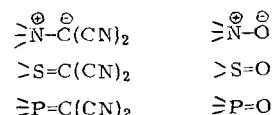


Die analoge Pyrolyse der Vinylazide (23) ist auch präparativ vielfältig nutzbar. Der Anwendungsbereich wird noch verbreitert, wenn auch Vinylazide einbezogen werden, die statt der Cyanogruppen andere elektronenziehende Substituenten, z. B. COR oder COOR, tragen^[36, 38, 41].



5. Heteroatom-Oxide – Heteroatom-Dicyano-ylide

Die vielen Beispiele in den Abschnitten 1–4 haben gezeigt, daß die $\text{C}(\text{CN})_2$ -Gruppe, wenn sie mit C oder H verbunden ist, den Verbindungen große Ähnlichkeit mit denen des Sauerstoffs verleiht. Dies führt uns zur Überlegung, ob das $\text{C}(\text{CN})_2$ -O-Analogieprinzip sich auch auf Verbindungen ausdehnen läßt, in denen der Sauerstoff an die Heteroatome N, S oder P gebunden ist (Schema 4).

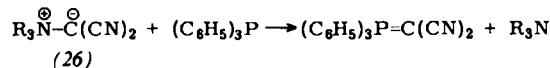
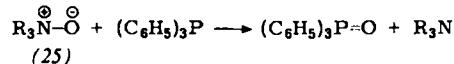


Schema 4

Obwohl Dicyano-ylide schon seit einigen Jahren bekannt sind, waren bis vor kurzem fast nur Ergebnisse physikalisch-chemischer Untersuchungen an ihnen in der Literatur zu finden; dazu gehören Dipolmomente, Röntgen-Strukturdaten und spektroskopische Daten. Dies lag wohl daran, daß die Dicyano-ylide viel stabiler als andere Ylide sind und somit der Anreiz gering war, mit ihnen die gängigen Ylidreaktionen^[50] zu versuchen. Sie lassen sich eben, was schon ihre Stabilität andeutet, in den Reaktionen eher mit den Oxiden als mit anderen Yliden vergleichen.

5.1. Aminoxide und Stickstoff-Dicyano-ylide

Sehr instruktiv ist beim Vergleich der Reaktionen von Stickstoff-Dicyano-yliden (26) mit denen der Aminoxide (25) die Umsetzung mit Triphenylphosphan.



Aliphatische Aminoxide geben ihren Sauerstoff in siedendem Eisessig nahezu quantitativ an Triphenylphosphan ab^[53]. Dagegen erwiesen sich die aromatischen Aminoxide als recht beständig gegenüber Triphenylphosphan; sie reagieren erst oberhalb 200°C und in geringeren Ausbeuten^[54]. In analoger Weise wird von den Stickstoff-Dicyano-yliden die C(CN)₂-Gruppe auf Triphenylphosphan transferiert. Wir haben diese Transylidierung mit sechs Stickstoff-Dicyano-yliden untersucht^[51, 52]; sie waren alle weniger reaktiv als die Oxide. Durchaus analog ist jedoch die Reaktivitätsabstufung. So reagiert z. B. Trimethylammonio-dicyanomethanid (26), R=CH₃, bei niedrigerer Temperatur (160°C) und in kürzerer Zeit (16 h) mit wesentlich besserer Ausbeute (60 %) zu Triphenylphosphonio-dicyanomethanid als Pyridinio-dicyanomethanid (210°C/24 h/8.5 %).

5.2. Sulfoxide und Schwefel-Dicyano-ylide

Über physikalisch-chemische Untersuchungen zur Struktur von Sulfoxiden und Schwefel-Dicyano-yliden liegen zahlreiche Literaturdaten vor. Zusammen mit unseren Befunden ergibt sich folgender Sachverhalt^[51]:

1. Sulfoxide und Schwefel-Dicyano-ylide sind keine planaren, sondern pyramidale Moleküle, deren Ecken durch zwei C-Atome, das S- und das O-Atom bzw. die C(CN)₂-Gruppe besetzt sind (Röntgen-Strukturanalyse, NMR-Spektren).

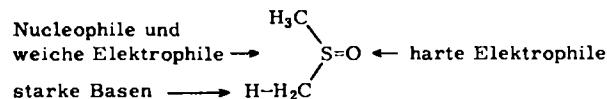
2. Das S-Atom in Sulfoxiden und Schwefel-Dicyano-yliden ist sp³-hybridisiert; zwischen S und O bzw. S und C(CN)₂ besteht eine polare dπ-pπ-Bindung (Röntgen-Strukturanalyse, Dipolmoment, Basizität).

3. Sowohl in Sulfoxiden als auch in Schwefel-Dicyano-yliden existieren Wechselwirkungen zwischen dem ungebundenen Elektronenpaar des Schwefels und den π-Elektronensystemen ungesättigter Substituenten (Röntgen-Strukturanalyse, UV-Spektren).

4. Sulfoxide und Schwefel-Dicyano-ylide sind nur schwach basisch. Die pK_{BH+}-Werte liegen zwischen denen der Phosphanoxide (um -2) und dem des Acetons (-7.0).

5. Die Röntgen-Strukturanalyse und die IR-Spektren lassen bei Schwefel-Dicyano-yliden auf Wechselwirkungen zwischen dem Carbanionelektronenpaar und den CN-Gruppen schließen.

Bei den chemischen Reaktionen bot sich als Vergleichsstanz Dimethyl-sulfoxid (DMSO) an, das wegen seiner Eigenschaften als Lösungsmittel und Reaktionspartner so starke Beachtung fand, daß es heute kaum eine zweite organische Verbindung gibt, die so eingehend untersucht und der ein derart breiter Anwendungsbereich erschlossen wurde. Schema 5 zeigt die reaktiven Zentren im DMSO-Molekül^[55].

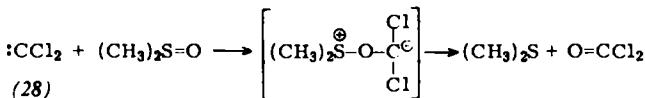
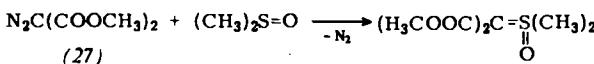


Schema 5

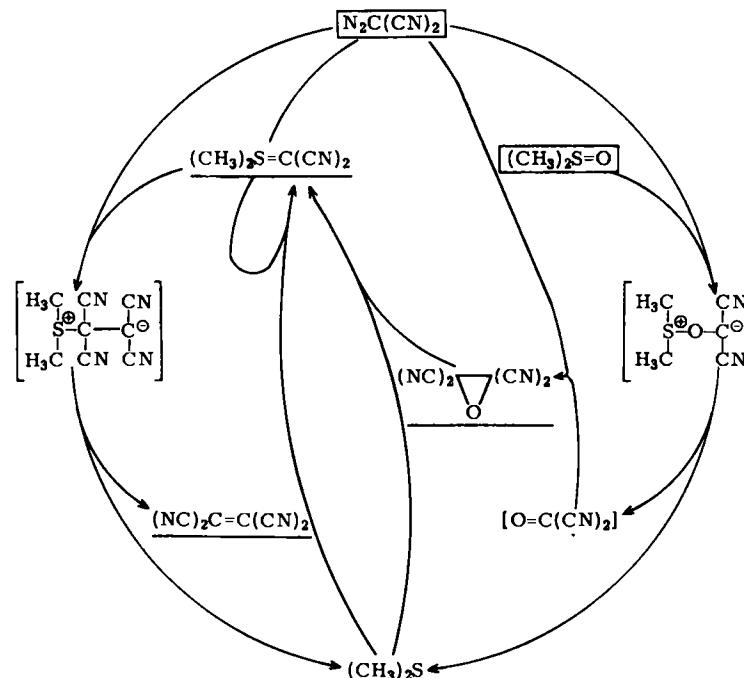
Im einzelnen haben wir die thermische Zersetzung, die Basizität und Salzbildung sowie die Reaktionen mit Diazomalononitril, Natriumhydrid/Benzylchlorid, Chlorierungsmitteln, Carbonsäurechloriden, Methyliodid und Triphenylphosphan mit den Reaktionen der Ylide verglichen.

5.2.1. Reaktion mit Diazomalononitril

Sextettzwischenstufen vom Typ der Carbene werden von DMSO unter Bildung von Sulfoxoniumyliden abgefangen, z. B. bei der Reaktion mit Diazomalonsäuredimethylester (27)^[56], oder oxidiert, wie Dichlorcarben (28) zu Phosgen^[57].

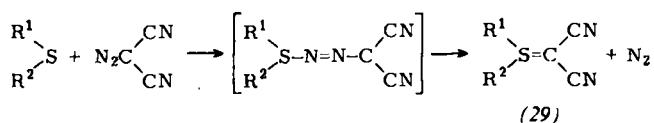


Die Reaktion von DMSO mit Diazomalononitril führt zu Dimethylsulfonio-dicyanomethanid, Dimethylsulfid, Tetracyanoethylen und Tetracyanoethylenoxid (und Stickstoff). Dieser Befund macht den in Schema 6 gezeigten Reaktionsverlauf wahrscheinlich^[58].

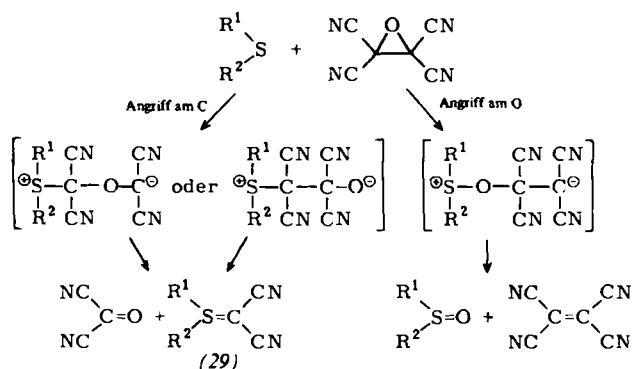


Schema 6. Ausgangsstoffe sind eingerahmt, Zwischenstufen in Klammern eingeschlossen, isolierte Produkte unterstrichen.

Die in Schema 6 aufgeführte Folgereaktion des Sulfids mit Diazomalononitril ist in vielen Fällen die Methode der Wahl zur Darstellung von Schwefel-Dicyano-yliden (29), insbesondere solchen mit Arylsubstituenten^[51, 58].



Als Nebenprodukt erhält man (wie in Schema 6) Tetracyanoethylen. Diese Verbindung und Sulfid haben wir auch immer bei direkter Umsetzung der Schwefel-Dicyano-ylide mit Diazomalononitril isoliert^[51, 58]. Die Reaktion des Sulfids mit Tetracyanoethylenoxid kann ebenfalls zur Darstellung von Schwefel-Dicyano-yliden benutzt werden^[51, 59, 60]. Sulfide mit sperrigen Aryl- oder Aralkylsubstituenten greifen allerdings auch den Sauerstoff an; man erhält neben dem Ylid (29) das Sulfoxid (Schema 7)^[51, 59].

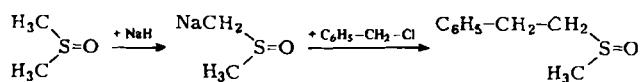


Schema 7

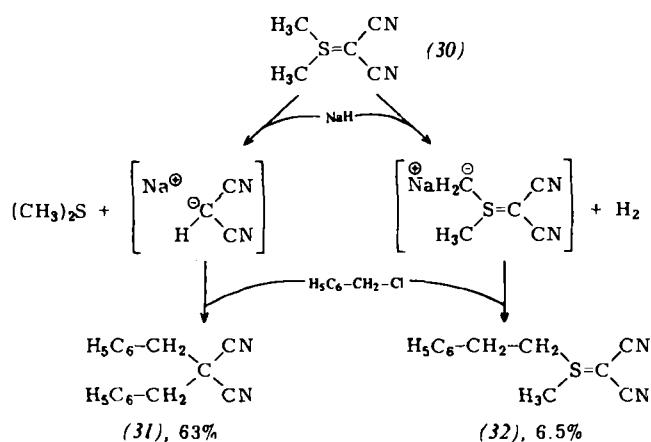
Bei dieser Reaktion wird also sowohl der Sauerstoff als auch die $\text{C}(\text{CN})_2$ -Gruppe des Tetracyanoethylenoxids auf ein Schwefelatom übertragen.

5.2.2. Reaktion mit Natriumhydrid und Benzylchlorid

Eine der bekanntesten Reaktionen des Dimethylsulfoxids ist die Deprotonierung durch starke Basen, die zum Methylsulfinyl-Carbonium führt, das zahlreiche Folgereaktionen eingehen kann. Wir wählten als Vergleichsreaktion die Benzylierung nach Behandlung mit Natriumhydrid^[61].

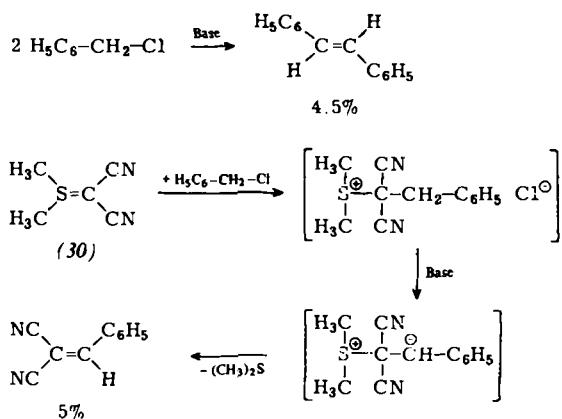


Die Umsetzung mit Dimethylsulfonio-dicyanomethanid (30) führt nur in geringer Ausbeute zum analogen Reaktions-



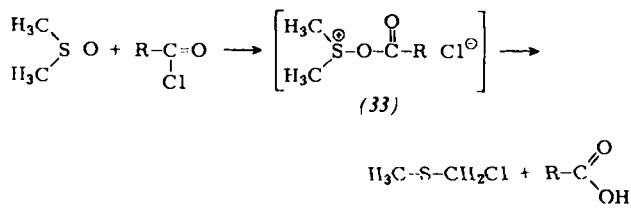
produkt, dem (Methylphenethylsulfonio)dicyanomethanid (32). Hauptreaktion ist die Spaltung der Ylidbindung mit anschließender Benzylierung zum Dibenzylmalononitril (31).

Als weitere Produkte erhält man *trans*-Stilben, das auch bei der Reaktion mit DMSO^[61] als Nebenprodukt auftritt, und Benzylidenmalononitril, das sich wahrscheinlich in Analogie zur Kornblumschen Aldehydsynthese mit DMSO bildet^[62].

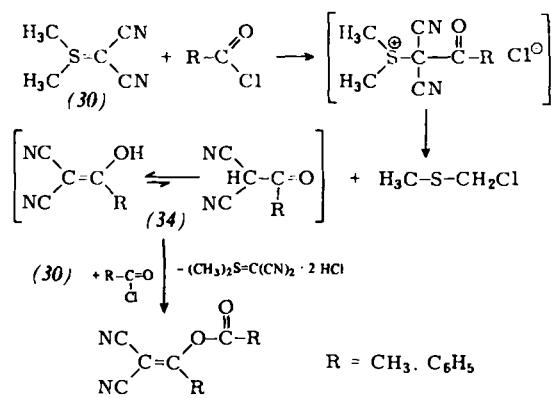


5.2.3. Reaktion mit Carbonsäurechloriden

DMSO reagiert mit Carbonsäurechloriden über die Acyloxysulfoniumsalze (33) als Zwischenstufen zu Carbonsäuren und Chlormethyl-methylsulfid^[63, 64].



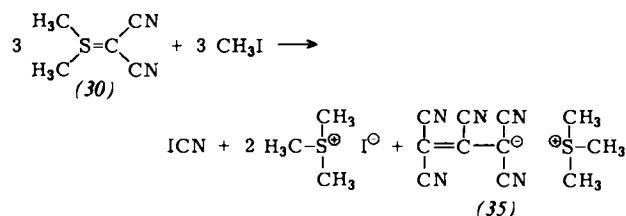
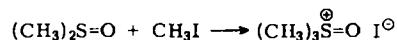
Wir nehmen an, daß bei der Umsetzung des Ylids (30)^[51, 58] analog der Reaktion mit DMSO primär das cyanosubstituierte Kohlenstoffatom acyliert wird. Das Acylierungsprodukt zerfällt dann in Chlormethyl-methylsulfid und Acylmalonsäuredinitril (34). Letzteres, das bevorzugt als Enol vorliegt, wird als solches nochmals am Sauerstoff acyliert, wobei das Ylid (30) als Base wirkt. Dieser Reaktionsverlauf wird auch da-



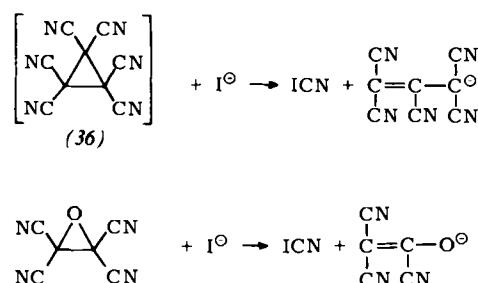
durch wahrscheinlich, daß bei der Acylierung der entsprechenden Kaliumenolate die gleichen Produkte entstehen.

5.2.4. Reaktion mit Methyliodid

Die Umsetzung mit Methyliodid führt bei DMSO zu Trimethylsulfoxoniumiodid^[65], bei Dimethylsulfonio-dicyanomethanid (30) zu Trimethylsulfoniumiodid, Iodcyan und Trimethylsulfoniumpentacyanopropenid (35)^[51, 58].

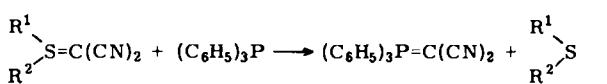
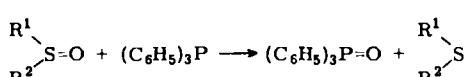


Primär bildet sich wahrscheinlich ein analoges Salz wie bei der DMSO-Reaktion, bei dessen Zerfall Trimethylsulfoniumiodid entsteht und sich drei C(CN)₂-Fragmente zusammenlagern. Denkbar wäre Hexacyanocyclopropan (36) als Zwischenprodukt, das sicherlich sofort mit Iodid-Ionen zu Pentacyanopropenid und Iodcyan weiterreagierte; die analogen Reaktionen bei Tetracyanoethylenoxid ist bekannt^[66].



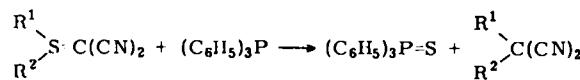
5.2.5. Reaktionen mit Triphenylphosphan

Bei der Reaktion von Sulfoxiden mit Phosphanen findet ein Transfer des Sauerstoffs vom Schwefel zum Phosphor statt. Der Mechanismus des eigentlichen sauerstoffübertragenden Schrittes wird wesentlich von der Art der Substituenten an den beiden Heteroatomen sowie von den Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Katalysator und Lösungsmittel beeinflusst^[67–69]. Bei den meisten Untersuchungen wurde das am wenigsten reaktive Phosphan – Triphenylphosphan – verwendet; man erhält Triphenylphosphinoxid und das jeweilige Sulfid.

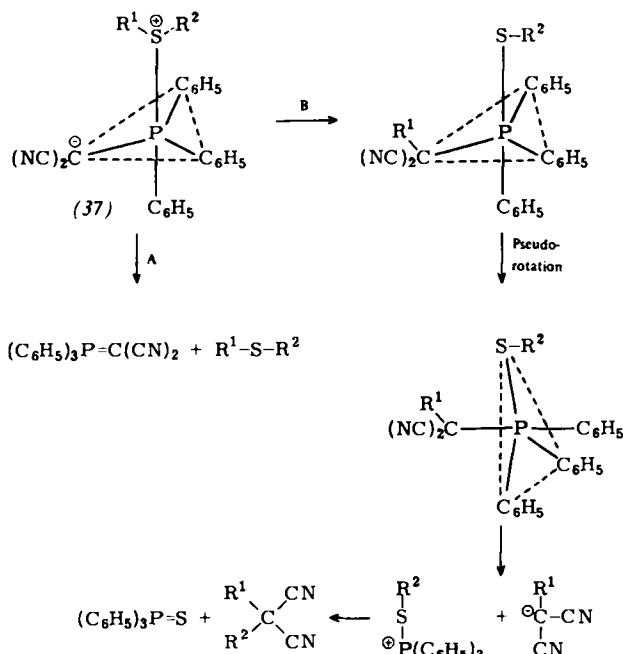


Wir haben eine Serie von Schwefel-Dicyano-yliden mit verschiedenen Substituenten am Schwefel mit Triphenylphosphan in der Schmelze umgesetzt und dabei immer die analogen C(CN)₂-Transferreaktionen zum Phosphor-Dicyano-ylid beobachtet^[51, 70].

Diese Transylidierung ist die ausschließliche oder vorwiegende Reaktion bei Verwendung von Schwefel-Dicyano-yliden mit aromatischen Substituenten am Schwefel. Bei Dialkyl- und Diaralkylsulfonio-dicyanomethaniden tritt sie dagegen nur als Nebenreaktion auf; Hauptreaktion ist dann eine Umlkylierung, bei der die Substituenten vom Schwefel zum dicyano-substituierten Kohlenstoffatom wandern, während der Schwefel vom Phosphor aufgenommen wird und Triphenylphosphansulfid entsteht^[71].



Zur Interpretation der Reaktionen (Schema 8)^[70] gehen wir davon aus, daß die Primärreaktion eine Addition des Triphenylphosphans an die Ylidbindung ist, wobei Addukte (37) mit fünf Liganden am Phosphoratom entstehen. Die Abspaltung des Sulfids aus der apicalen Position ergibt dann nach Reaktionsweg A die Produkte der Transylidierung. Durch die Alkylwanderung vom apicalen Sulfoniumschwefel zum äquatorialen Carbanionzentrum nach Reaktionsweg B ändert sich die Elektronegativitätsreihenfolge der Liganden. Dies hat eine Umlagerung nach dem Prinzip der Pseudorotation zur Folge^[72]. Die Spaltung der nun schwächsten P—C-Bindung führt, nach anschließender Alkylierung der Spaltstücke als Folgereaktion, zu den Produkten der Umlkylierung.



Schema 8

6. Schlußbetrachtung

Die strenge Klassifizierung der organisch-chemischen Reaktivität nach der elementaren Zusammensetzung der Verbindungen, dem Bindungstyp sowie den funktionellen Gruppen kann eine große Zahl „anomaler“ Reaktionsweisen nicht umfassen. Es ergeben sich fließende Übergänge zwischen O—H- und C—H-Säuren, zwischen Carbonylverbindungen und Ole-

finen, zwischen Heteroatom-Oxiden und Yliden. Die Reaktivitätsvergleiche, die hier im einzelnen durchgeführt wurden, dienen dem Verständnis der Feinheiten des Verlaufs „normaler“ und „anomaler“ Reaktionen. Außerdem hat das Denken in dieser Analogie es uns ermöglicht, eine Reihe neuartiger Umsetzungen zu entdecken und zu verstehen. Die Nützlichkeit dieses Denkens hängt weitgehend davon ab, daß man sich immer bewußt bleibt, daß jeder Vergleich mehr oder weniger hinkt.

Die in diesem Bericht zitierten eigenen Arbeiten wurden in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Unser Dank gilt auch Herrn Dr. Stafast, Frankfurt/M., für die Zusammenstellung der zum Teil noch unveröffentlichten PE-Daten. Weiterhin danken wir der Hoechst AG für Chemikalien und der Sandoz AG, Basel, für die Ausführung von Mikroanalysen.

Eingegangen am 19. Dezember 1975 [A 111]

- [1] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 54, 3570 (1932).
- [2] K. Wallenfels, Chimia 20, 303 (1966); H. Köhler, B. Eichler u. R. Salewski, Z. Anorg. Allg. Chem. 379, 183 (1970).
- [3] G. E. Lienhard u. W. P. Jencks, J. Am. Chem. Soc. 87, 3863 (1965).
- [4] H. C. Brown, D. H. McDaniel u. O. Häflinger in E. A. Braude u. F. C. Nachod: Determination of Organic Structures by Physical Methods. Academic Press, New York 1955, Kap. 14.
- [5] O. W. Webster, J. Am. Chem. Soc. 88, 4055 (1966).
- [6] A. D. Josey, C. L. Dickinson, K. C. Dewhurst u. B. C. McKusick, J. Org. Chem. 32, 1941 (1967).
- [7] Z. Rappoport, Isr. J. Chem. 8, 749 (1970).
- [8] A. J. Kresge, Acc. Chem. Res. 8, 354 (1975).
- [9] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle: Molecular Photo-electron Spectroscopy. Interscience, New York 1970.
- [10] H. Stafast u. H. Bock, Z. Naturforsch. 28b, 746 (1973).
- [11] N. Jonathan u. D. J. Smith, J. Chem. Phys. 53, 3758 (1970) (Ionisierungsenergie aus dem Spektrum abgelesen).
- [12] I. Ikemoto, K. Samizo, T. Fujikawa, K. Ishii, T. Ohta u. H. Kuroda, Chem. Lett. 1974, 785.
- [13] H. Stafast, Dissertation, Universität Frankfurt 1974.
- [14] D. C. Frost, S. T. Lee u. C. A. McDowell, Chem. Phys. Lett. 24, 149 (1974).
- [15] H. Stafast, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] H. Günther, R. Schubart u. E. Vogel, Z. Naturforsch. 22b, 25 (1967).
- [17] H. J. Reich, E. Ciganek u. J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 92, 5166 (1970).
- [18] C. D. Hurd u. M. A. Pollack, J. Am. Chem. Soc. 60, 1905 (1938); N. B. Lorette u. W. L. Howard, J. Org. Chem. 26, 3112 (1961).
- [19] G. Foster, A. C. Cope u. F. Daniels, J. Am. Chem. Soc. 69, 1893 (1947).
- [20] A. C. Cope, L. Field, D. W. McDowell u. M. E. Wright, J. Am. Chem. Soc. 78, 2547 (1956).
- [21] O. W. Webster, W. Mahler u. R. E. Benson, J. Am. Chem. Soc. 84, 3678 (1962).
- [22] L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson u. W. E. Mochel, J. Am. Chem. Soc. 84, 3374 (1962).
- [23] A. F. Garito u. A. J. Heeger, Acc. Chem. Res. 7, 232 (1974).
- [24] K. Wallenfels, G. Bachmann, D. Hofmann u. R. Kern, Tetrahedron 21, 2239 (1965).
- [25] L. Bucsis, Dissertation, Universität Freiburg 1972; K. Friedrich u. L. Bucsis, noch unveröffentlicht.
- [26] U. Lang, Staatsexamensarbeit, Universität Freiburg 1971.
- [27] S. Patai u. Z. Rappoport, J. Chem. Soc. 1962, 383.
- [28] B. Corson u. R. W. Stoughton, J. Am. Chem. Soc. 50, 2825 (1928).
- [29] J. Rieser, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1969.
- [30] L. Horner u. K. Klüpfel, Justus Liebigs Ann. Chem. 591, 69 (1955).
- [31] K. Wallenfels, W. Ertel u. K. Friedrich, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 1663.
- [32] H. Hart u. F. Freeman, Chem. Ind. (London) 1963, 332.
- [33] W. Ertel, Dissertation, Universität Freiburg 1972.
- [34] W. Ertel, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1969.
- [35] K. Friedrich u. W. Ertel, Synthesis 1970, 23.
- [36] H. K. Thieme, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1968.
- [37] K. Friedrich, Angew. Chem. 79, 980 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 959 (1967).
- [38] K. Friedrich u. H. K. Thieme, Chem. Ber. 103, 1982 (1970).
- [39] S. D. Gupte u. S. V. Suntharkar, J. Org. Chem. 24, 1334 (1959).
- [40] S. G. Gotts u. H. Tieckelmann, J. Org. Chem. 26, 79 (1961).
- [41] H. K. Thieme, Dissertation, Universität Freiburg 1971; K. Friedrich u. H. K. Thieme, noch unveröffentlicht.
- [42] J. Zabicki in S. Patai: The Chemistry of the Carbonyl Group. Interscience, New York: Vol. 1: 1966, Vol. 2: 1970.
- [43] R. H. Abeles, R. F. Hutton u. F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc. 79, 712 (1957).
- [44] J. J. Steffens u. D. M. Chipman, J. Am. Chem. Soc. 93, 6694 (1971).
- [45] D. C. Dittmer u. R. A. Fouty, J. Am. Chem. Soc. 86, 91 (1964).
- [46] F. Freeman, Chem. Rev. 69, 591 (1969).
- [47] G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions. Interscience, New York 1964.
- [48] R. B. King u. M. S. Saran, J. Am. Chem. Soc. 94, 1784 (1972).
- [49] R. F. Bryan, P. T. Greene, D. S. Field u. M. J. Newlands, Chem. Commun. 1969, 1477.
- [50] A. W. Johnson: Ylid Chemistry. Academic Press, New York 1966.
- [51] J. Rieser, Dissertation, Universität Freiburg 1973.
- [52] J. Rieser u. K. Friedrich, Justus Liebigs Ann. Chem., im Druck (Dicyanmethylyde V).
- [53] L. Horner u. H. Hoffmann, Angew. Chem. 68, 480 (1956).
- [54] E. Howard u. W. F. Olszewski, J. Am. Chem. Soc. 81, 1483 (1959).
- [55] D. Martin u. H. G. Hauthal: Dimethylsulfoxid. Akademie-Verlag, Berlin 1971, S. 267.
- [56] W. Ando, T. Yagihara, S. Tozune, S. Nakaido u. T. Migita, Tetrahedron Lett. 1969, 1979.
- [57] R. Oda, M. Mieno u. Y. Hayashi, Tetrahedron Lett. 1967, 2363.
- [58] J. Rieser u. K. Friedrich, Justus Liebigs Ann. Chem., im Druck (Dicyanmethylyde III).
- [59] K. Friedrich u. J. Rieser, Justus Liebigs Ann. Chem., im Druck (Dicyanmethylyde II).
- [60] W. J. Middleton, E. L. Buhle, J. G. McNally u. M. Zanger, J. Org. Chem. 30, 2384 (1965).
- [61] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc. 87, 1345 (1965).
- [62] N. Kornblum, J. W. Powers, G. J. Anderson, W. J. Jones, H. O. Larson, O. Levand u. W. M. Weaver, J. Am. Chem. Soc. 79, 6562 (1957).
- [63] R. Michelot u. B. Tschoubar, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 3039.
- [64] S. Allenmark, Acta Chem. Scand. 20, 910 (1966).
- [65] R. Kuhn u. H. Trischmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 611, 117 (1958).
- [66] W. J. Linn, O. W. Webster u. R. E. Benson, J. Am. Chem. Soc. 87, 3651 (1965).
- [67] J. P. A. Castrillón u. H. H. Szmand, J. Org. Chem. 30, 1338 (1965).
- [68] H. H. Szmand u. O. Cox, J. Org. Chem. 31, 1595 (1966).
- [69] E. H. Amonoo-Neizer, S. K. Ray, R. A. Shaw u. B. C. Smith, J. Chem. Soc. 1965, 4296, 6250.
- [70] K. Wallenfels, K. Friedrich u. J. Rieser, Justus Liebigs Ann. Chem., im Druck (Dicyanmethylyde IV).
- [71] K. Friedrich u. J. Rieser, Synthesis 1970, 479.
- [72] D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi u. P. Gillespie, Angew. Chem. 85, 99 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 91 (1973).