

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 gas-chromatographisch abgetrennt (Polyäthylenglykol 20 M, 190°C); (4d) kristallisierte nach Zersetzung des Aluminiumchlorids und Entfernen des Lösungsmittels].

Eingegangen am 29. September 1966 [Z 338]

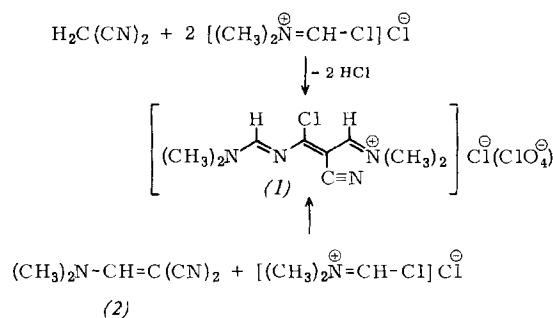
- [1] *P. Boldt u. L. Schulz*, Naturwissenschaften 51, 288 (1964).
 - [2] *P. Boldt u. H. Militzer*, Tetrahedron Letters 30, 3599 (1966).
 - [3] Vgl. auch *J. T. Adams, B. Abramovitch u. C. R. Hauser*, J. Amer. chem. Soc. 65, 552 (1943).
 - [4] In CCl_4 , interner Standard Tetramethylsilan (= 0 ppm); 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-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/POCl₃ (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 CH₃CN), IR- und NMR-Spektrum, sowie weitere Umsetzungen bestätigen die Struktur (*1*). Im ¹H-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).

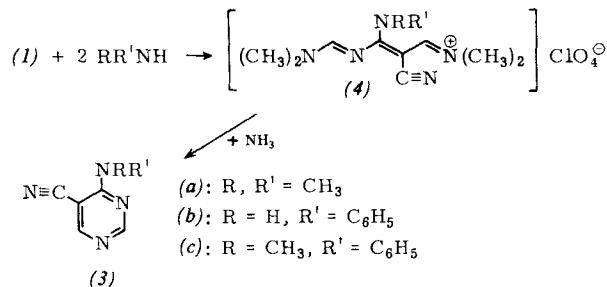


Da auch Dimethylaminomethylen-malonsäuredinitril (2) [1] glatt mit Dimethylformamidchlorid zu (1) reagiert, dürfte die Formylierung von Malonsäuredinitril über (2) verlaufen.

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 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 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 umkristallisiert: 1,70 g (3a) (58 %), weiße Nadeln, $\text{Fp} = 114^\circ\text{C}$.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS als innerer Standard): $\tau = 6,64$ (6 H) für N-CH₃, $\tau = 1,54$ (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 %). $\text{mp} = 92^\circ\text{C}$.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS als innerer Standard): $\tau = 6,45$ (3H) für N-CH₃; $\tau = 2,38-2,80$ (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 Alkyldenphosphoranan

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