

Alfred Roedig, Klaus Grohe und Winfried Mayer

Cyanvinylierungen mit Trichloracrylnitril

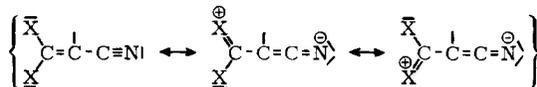
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 8. April 1967)

Durch Umsetzung von Trichloracrylnitril mit Aminen und Phenolen sind chlor-cyan-substituierte Ketenaminale und Ketenacetale (**2–8**) leicht zugänglich. Mit Natriumäthylat läuft die Reaktion über die Ketenacetalstufe bis zum Orthoester durch (**13**). Thiophenolate ergeben bevorzugt vor den Ketenmercaptalen (z. B. **11**) die tris-mercaptosubstituierten Cyanäthylene (**14a, b**).

Die nucleophile Austauschbarkeit von Vinylchloratomen unter dem Einfluß β -ständiger mesomer oder induktiv wirksamer Substituenten, insbesondere der Carbonylgruppe, ist vielfach bearbeitet worden¹⁾. Jedoch sind bisher nur wenige α,β -ungesättigte β -halogensubstituierte Nitrile mit nucleophilen Reagenzien umgesetzt worden. Bekannt sind einige Reaktionen dieses Typus vom α,β -Dichlor-acrylnitril²⁾ und vom Tricyanvinylchlorid³⁾. *Scotti* und *Frazza*⁴⁾ beschrieben kürzlich die Synthese des β -Chlor-acrylnitrils und dessen Anwendungen zur Cyanvinylierung von Aminen, Alkoholen, Phenolen und Mercaptanen.

Wir berichten nun über ähnliche Untersuchungen am Trichloracrylnitril (**1**)⁵⁾, die zum Teil schon länger zurückliegen⁶⁾ und ein besonderes Interesse besitzen, weil dieses Nitril über zwei nucleophil austauschbare Halogenatome verfügt. Infolgedessen sind je nach der Natur des angreifenden Nucleophils Ketenaminale, Ketenacetale und Ketenmercaptale erhältlich, die durch den gleichzeitigen Besitz der Cyangruppe mesomeriestabilisiert und daher mehr oder weniger hydrolysebeständig sind.



(X = NR₂, OR, SR)

Dargestellt wurden u. a. die in der Tab. aufgeführten Verbindungen. Andere resonanzstabilisierte Ketenaminale sind aus den zugehörigen Ketenacetalen⁷⁾ und

1) Zusammenfassung: *A. E. Pohland* und *W. R. Benson*, *Chem. Reviews* **66**, 161 (1966).

2) *I. G. Erickson*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 76 (1949); *B. Miller* und *M. V. Kalnins*, *Tetrahedron* [London] **23**, 1145 (1967).

3) *C. L. Dickinson*, *D. W. Wiley* und *B. C. McKusick*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 6132 (1960).

4) *F. Scotti* und *E. J. Frazza*, *J. org. Chemistry* **29**, 1800 (1964).

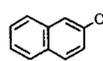
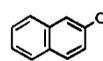
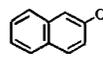
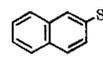
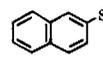
5) Darstellung und Richtigstellung von Literaturangaben s. *A. Roedig* und *K. Grohe*, *Chem. Ber.* **99**, 121 (1966).

6) Dissertat. *K. Grohe*, Univ. Würzburg 1964.

7) *H. D. Stachel*, *Chem. Ber.* **93**, 1059 (1960); *W. I. Middleton* und *V. A. Engelhardt*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 2788 (1958).

Ketenmercaptalen⁸⁾ sowie aus Diarylcarbodiimiden und aktiven Methylenverbindungen⁹⁾ erhalten worden.



Verb.	R = R'	Ausb. %	Verb.	R	R'	Ausb. %
2	C ₆ H ₅ NH	69	7			34
3	4-H ₃ C-C ₆ H ₄ NH	66	8			95
4		33	9		Cl	74
5	C ₆ H ₅ O	62	10	2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂ O	Cl	48
6	4-O ₂ N-C ₆ H ₄ O	65	11			82

Die zu 2 und 3 führende Reaktion von 1 mit primären aromatischen Aminen im Molverh. 1 : 2 bzw. 1 : 4 in Äther, Dioxan oder Eisessig verläuft komplikationslos. Die Konstitution von 2 wurde durch Permanganat-Abbau bewiesen, der *N,N'*-Diphenylharnstoff ergab. Das von dem stärker basischen Morpholin abgeleitete 4 ist wesentlich hydrolyseempfindlicher als 2 und 3. Durch Säuren wird es sofort zum Chlor-cyanessigsäure-morpholid (12) bzw. zu Chloressigsäure abgebaut.



So entsteht, wenn nach der Umsetzung mit Morpholin in absol. Äther Wasser hinzugegeben wird, durch die schwach saure Reaktion des gelösten Morpholinhydrochlorids bedingt sofort 12 in 70-proz. Ausbeute. Unter Vermeidung des sauren pH-Bereiches bei der Aufarbeitung ist 4 isolierbar. Mit halbkonz. Schwefelsäure geht es direkt in Chloressigsäure über.

Das IR-Spektrum von 4 weist eine CN-Valenzschwingungsbande bei 2137/cm auf. Dagegen ist eine solche bei 12 nicht zu erkennen. Dies spricht jedoch keinesfalls gegen ein Nitril, da der Einbau sauerstoffhaltiger Gruppen die Intensität der CN-Bande stark vermindert bzw. die Bande ganz zum Verschwinden bringt¹⁰⁾.

⁸⁾ R. Gompper und W. Töpfl, Chem. Ber. **95**, 2871 (1962).

⁹⁾ R. Gompper und R. Kunz, Chem. Ber. **98**, 1391 (1965).

¹⁰⁾ R. E. Kitson und N. E. Griffith, Analytic. Chem. **24**, 334 (1952); W. R. Carpenter und P. Armstrong, J. org. Chemistry **23**, 2772 (1964); A. Roedig und F. Hagedorn, Liebigs Ann. Chem. **683**, 30 (1965), und zwar S. 31.

Während aus Trichloracrylsäure-äthylester mit Natriumäthylat im Molverhältnis 1 : 2 das entsprechende Ketenacetal glatt erhältlich ist¹¹⁾, läßt sich das bei der analogen Reaktion von **1** gebildete, offenbar viel reaktionsfreudigere α -Chlor- β , β -diäthoxyacrylnitril nicht fassen, da es unter allen Umständen ein Mol. Alkohol zum Orthoester **13** addiert.

Die Umwandlung einer Trichlorvinylgruppe in eine Orthoestergruppierung unter dem Einfluß von Alkoholaten wurde auch am Perchlorbutadien beobachtet¹²⁾. Der Struktur von **13** entsprechend führt dessen Hydrolyse mit halbkonz. Schwefelsäure über den an seinem stehenden, an Chlorpikrin erinnernden Geruch erkennbaren Chlor-cyan-essigsäure-äthylester¹³⁾ unter Verseifung der Nitrilgruppe und Decarboxylierung letzten Endes zu Chloressigsäure bzw. deren Äthylester.

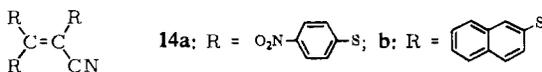
Mit den weniger reaktionsfähigen Phenolaten bleibt die Reaktion von **1** erwartungsgemäß auf der Ketenacetalstufe stehen. Die Komponenten werden im allgemeinen im Molverhältnis 2 : 1 mehrere Stunden in wäßriger Lösung zum Sieden erhitzt. Unter diesen Bedingungen sind sämtliche Ketenacetale der Tab. vollkommen hydrolysebeständig. Brenzcatechin liefert (im Molverhältnis 1 : 1) das cyclische Produkt **7**. Wendet man in der Absicht, nur eines der beiden reaktiven Chloratome von **1** zu ersetzen, die einwertigen Phenole im Molverhältnis 1 : 1 an, so ist nur im Falle des β -Naphthols und des 2.4.6-Trichlor-phenols, also der sterisch wirksameren Vertreter, ein Monosubstitutionsprodukt **9** bzw. **10** erhältlich. Die übrigen Phenole ergeben auch unter diesen Bedingungen die Disubstitutionsprodukte **5** und **6** neben unverändertem **1**. Aus 2.4.6-Trichlor-phenol bildet sich selbst bei großem Phenolatüberschuß stets das Monosubstitutionsprodukt **10**.

Versuche zur Darstellung gemischter Ketenacetale durch Austausch des reaktiven Chloratoms von **9** gegen einen weiteren Phenolatrest waren erfolglos. **9** wird durch kochende, wäßrige Natriumphenolat- und Natrium-*p*-nitrophenolat-Lösungen nicht verändert. Mit Kaliumphenolat (im Molverhältnis 1 : 1) in absol. tert.-Butylalkohol entstand unter gleichzeitiger Verdrängung der β -Naphthoxygruppe ausschließlich **5**.

Im IR-Spektrum von **5** findet sich neben der CN-Valenzschwingungsbande (2196/cm) die für Ketenacetale typische C=C-Valenzschwingungsbande bei 1642/cm.

Nach anderen Methoden dargestellte resonanzstabilisierte Ketenacetale, darunter auch einige cyansubstituierte, sind in vielen Varianten bekannt^{7,14)}.

Mit den stärker nucleophilen Thiophenolaten reagiert **1** leicht über die Stufe des Ketenmercaptals hinaus weiter unter Bildung von Trisubstitutionsprodukten, indem das viel weniger bewegliche α -Chloratom ebenfalls ausgetauscht wird.



¹¹⁾ P. Fritsch, Liebigs Ann. Chem. **297**, 312 (1897), und zwar S. 318.

¹²⁾ A. Roedig und P. Bernemann, Liebigs Ann. Chem. **600**, 1 (1956).

¹³⁾ M. L. Henry, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **104**, 1618 (1887).

¹⁴⁾ C. O. Parker, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4944 (1956); K. R. Huffman und D. S. Tarbell, ebenda **80**, 6341 (1958); E. Allenstein und P. Quis, Chem. Ber. **96**, 1035 (1963).

So entsteht **14a** aus Kalium-*p*-nitro-thiophenolat und **1** in tert.-Butylalkohol bereits im Molverhältnis 2 : 1 in 58-proz. Ausbeute. Mit Kalium- β -thionaphtholat gelingt es, außer **14b** durch Anwendung eines Überschusses von **1** das Ketenmercaptal **11** darzustellen¹⁵⁾.

14a bildet mit Dioxan eine Molekülverbindung (1 : 1). Das IR-Spektrum derselben zeigt die für Dioxan typischen Banden im Bereich von 1030–1125/cm¹⁶⁾, die beim Umkristallisieren aus Dimethylformamid/Äthanol verschwinden. Im übrigen weisen **14a** und sein Dioxanaddukt folgende charakteristische gemeinsame Banden auf: C–H (aromat.) 3030; C \equiv N 2200; C=C 1600, 1575, 1520, 1486; C–S 683/cm.

Mit Carbanionen aus Grignard-Verbindungen läßt sich in der β -Stellung von **1** keine definierte Reaktion herbeiführen. Die Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid ist selbst bei -70° mit starker Verharzung verbunden und führt in schlechter Ausbeute zu dem bekannten Trichlorvinyl-phenyl-keton¹⁷⁾.

Über nucleophile Substitutionen von **1** durch Carbanionen alkylsubstituierter β -Ketoester wird in der nachfolgenden Mitteilung berichtet¹⁸⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, sprechen wir unseren ergebnissen Dank für die Förderung dieser Arbeit aus.

Beschreibung der Versuche

α -Chlor- β , β -dianilino-acrylnitril (2): Zu 12 g (130 mMol) frisch dest. Anilin in 30 ccm Eisessig werden 10.5 g (67 mMol) Trichloracrylnitril (**1**)⁵⁾ gegeben, wobei sich die Mischung schwach erwärmt und rot färbt. Nach kurzem Erhitzen auf 70–80° gießt man in 100 ccm Wasser. Die rotbraune, harzige Masse (12.5 g) wird gut mit Wasser gewaschen und wiederholt aus Methanol/Wasser (1 : 1) umkristallisiert. Farblose, sehr zersetzliche Nadeln vom Zers.-P. 159–161°.

C₁₅H₁₂ClN₃ (269.7) Ber. C 66.78 H 4.49 Cl 13.14 N 15.58

Gef. C 66.33 H 4.68 Cl 13.84 N 15.56

Abbau von 2 zu N,N'-Diphenyl-harnstoff: Zu 4 g **2** in 100 ccm Aceton wird gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen unter Schütteln und Eiskühlung solange zugesetzt, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Man verdünnt mit Wasser, reduziert überschüss. Permanganat und Mangandioxid mit schwefliger Säure, filtriert und engt ein. Farblose Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. 238.5–239.5° (aus Methanol).

*α -Chlor- β , β -di-*p*-toluidino-acrylnitril (3)*: Analog **2** aus 7.0 g (65 mMol) *p*-Toluidin in 15 ccm Eisessig und 2.7 g (17 mMol) **1** unter 2stdg. Nacherhitzen auf 70–80°. Die rote, harzige Masse wird mit Äther extrahiert, der Auszug mit Wasser und NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand (3.3 g) wiederholt aus Methanol/Wasser (1 : 1) umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Zers.-P. 151.5–153°.

C₁₇H₁₆ClN₃ (297.8) Ber. C 68.56 H 5.41 Cl 11.91 N 14.11

Gef. C 68.65 H 5.42 Cl 11.74 N 14.10

¹⁵⁾ Andere resonanzstabilisierte Ketenmercaptale siehe u. a. F. Kröhnke, K. Gerlach und K. E. Schnalke, Chem. Ber. **95**, 1118 (1962); H. D. Stachel, ebenda **95**, 2166 (1962); R. Gompper und E. Kutter, ebenda **98**, 1365 (1965).

¹⁶⁾ O. D. Shreve, M. R. Heather, H. B. Knight und D. Swern, Analyt. Chem. **23**, 277 (1951).

¹⁷⁾ M. Boeseken und P. Dujardin, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **32**, 103 (1913).

¹⁸⁾ K. Grohe und A. Roedig, Chem. Ber. **100**, 2953 (1967), nachstehend.

Chlor-cyan-essigsäure-morpholid (12): 6.3 g (40 mMol) **1** in 150 ccm absol. Äther werden unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit 17.2 g (200 mMol) über Ätzkali getrocknetem *Morpholin* versetzt, wobei starke Erwärmung und sofortige Abscheidung von Morpholinhydrochlorid eintritt. Man erhitzt noch 2 Stdn. unter Rückfluß, löst das Hydrochlorid in wenig Wasser und extrahiert die wäßr. Phase mit Äther. Nach Trocknen der vereinigten Ätherlösungen verbleiben beim Abdestillieren 5.5 g Rohprodukt. Aus Methanol/Wasser (1 : 1) farblose Kristalle vom Schmp. 95–96°.

$C_7H_9ClN_2O_2$ (188.6) Ber. C 44.57 H 4.81 Cl 18.79 N 14.85
Gef. C 44.88 H 4.92 Cl 18.90 N 15.05

α -Chlor- β , β -dimorpholino-acrylnitril (4): Zu 6.3 g (40 mMol) **1** in 150 ccm absol. Äther werden unter Eiskühlung 17.2 g (200 mMol) trockenes *Morpholin* getropft und die Mischung 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch gießt man in eine Lösung von 10 g Ätznatron in 100 ccm Wasser, extrahiert zuerst mit Äther, dann mit Methylenchlorid und wäscht die vereinigten Lösungen mit Eiswasser. Nach Trocknen über Natriumsulfat werden die Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der gelbe Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. 4.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 152.5–153.5°.

$C_{11}H_{16}ClN_3O_2$ (257.7) Ber. C 51.24 H 6.26 Cl 13.76 N 16.29
Gef. C 51.49 H 6.32 Cl 13.50 N 16.51

Abbau des Ketenaminals 4 zu Chloressigsäure: 15 g **4** werden mit 20 ccm konz. Schwefelsäure und 30 ccm Wasser 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Durch Ätherextraktion, Abdestillieren des Äthers und Umkristallisieren des gelben Rückstandes aus Benzin (50–70°) werden 3.2 g (60%) Chloressigsäure vom Schmp. 62–63° gewonnen.

Chlor-cyan-orthoessigsäure-triäthylester (13): Zu 7.6 g (33 mg-Atom) Natrium in 100 ccm absol. Äthanol läßt man unter Rühren und Eiskühlung 17.0 g (11 mMol) **1** in 20 ccm trockenem Äthanol tropfen. Die stark exotherme Reaktion wird durch kurzes Nacherhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Nach Absaugen des Natriumchlorids wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und nach Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft. Man erhält 16.5 g (68%) farblose Kristalle vom Schmp. 62–63° nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 50-proz. Äthanol oder Benzin (50–70°).

$C_9H_{16}ClNO_3$ (221.7) Ber. C 48.76 H 7.28 Cl 15.99 N 6.32
Gef. C 48.88 H 7.32 Cl 16.25 N 6.15

Abbau des Orthoesters 13 zu Chloressigsäure-äthylester: Nach 8 Stdn. Rückflußerhitzen von 7.0 g **13** mit 10 ccm konz. Schwefelsäure und 16 ccm Wasser wird mehrmals mit Äther extrahiert, die Ätherlösung getrocknet und eingedampft. Die hellgelbe, ölige Flüssigkeit liefert bei der Destillation 2.5 g (67%) Chloressigsäure-äthylester vom Sdp.₇₆₀ 142–145°. Aus dem Destillationsrückstand können durch Abpressen auf Ton und Umkristallisation aus Benzin (50–70°) 0.5 g (17%) Chloressigsäure gewonnen werden.

Chlor-cyan-keten-diphenylacetal (5): 7.2 g (76.6 mMol) Phenol und 3.2 g (76.6 mMol) Natriumhydroxid in 40 ccm Wasser werden mit 6.0 g (38.3 mMol) **1** versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit 2*n* NaOH und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das schwach bräunliche Öl wird i. Vak. destilliert. Aus der bei 149–153°/0.4 Torr übergangenden Hauptfraktion kristallisieren nach längerem Stehenlassen 6.3 g farblose Kristalle vom Schmp. 57–58° (aus Benzin 50–70°).

$C_{15}H_{10}ClNO_2$ (271.7) Ber. C 66.31 H 3.80 Cl 13.05 N 5.16
Gef. C 66.60 H 3.85 Cl 13.08 N 5.29

Chlor-cyan-keten-bis-[p-nitro-phenylacetal] (6): Analog **5** aus 9.7 g (76.6 mMol) *p*-Nitrophenol und 3.2 g (76.6 mMol) Natriumhydroxid in 40 ccm Wasser mit 6.0 g (38.3 mMol) **1** nach 4 stdg. Rückflußkochen und Aufarbeiten wie zuvor. 8.8 g farblose Kristalle vom Schmp. 116.5–117° nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Benzin (50–70°).

$C_{15}H_8ClN_3O_6$ (361.7) Ber. C 49.80 H 2.22 Cl 9.80 N 11.61
Gef. C 49.50 H 2.27 Cl 8.81 N 11.48

2-[Chlor-cyan-methylen]-1.3-benzodioxol (7): Durch $3\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen von 8.4 g (38.3 mMol) Brenzcatechin und 7.0 g (153 mMol) Natriumhydroxid in 100 ccm Wasser mit 12 g (76.6 mMol) **1** im Stickstoffstrom unter Rückfluß. 5.0 g farblose feine Nadeln vom Schmp. 138–139° nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol oder Benzin (90–110°).

$C_9H_4ClNO_2$ (193.6) Ber. C 55.87 H 2.09 N 7.24 Gef. C 56.04 H 2.39 N 7.58

Chlor-cyan-keten-di- β -naphthylacetal (8): Analog **5** aus 11.1 g (76.6 mMol) β -Naphthol in 35 ccm Wasser mit 3.2 g (76.6 mMol) Natriumhydroxid und 6.0 g (38.3 mMol) **1** nach 4 stdg. Erhitzen unter Rückfluß. 13.5 g Rohprodukt, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol/Benzin (50–70°) farblose Kristalle vom Schmp. 83–84° ergibt.

$C_{23}H_{14}ClNO_2$ (371.8) Ber. C 74.29 H 3.78 Cl 9.53 N 3.77
Gef. C 74.41 H 4.00 Cl 9.63 N 3.70

α,β -Dichlor- β -[naphthyl-(2)-oxy]-acrylnitril (9): Aus 5.5 g (38.3 mMol) β -Naphthol in 40 ccm Wasser mit 1.6 g (38.3 mMol) Natriumhydroxid und 6.0 g (38.3 mMol) **1** durch 10stdg. Erhitzen unter Rückfluß. Reinigung durch Aufnehmen des Rückstandes in Benzin (50–70°) und Säulenchromatographie über Aluminiumoxid mit Benzin (50–70°). 7.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 65–66° nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzin (50–70°).

$C_{13}H_7Cl_2NO_2$ (264.2) Ber. C 59.13 H 2.67 Cl 26.86 N 5.31
Gef. C 59.54 H 2.80 Cl 27.10 N 5.23

α,β -Dichlor- β -[2.4.6-trichlor-phenoxy]-acrylnitril (10): Aus 7.6 g (38.3 mMol) 2.4.6-Trichlorphenol und 1.6 g (38.3 mMol) Natriumhydroxid in 40 ccm Wasser mit 6.0 g (38.3 mMol) **1** nach 20stdg. Erhitzen unter Rückfluß. Nach Chromatographie wie bei **9** aus Methanol 6.0 g farblose, derbe, rautenförmige Kristalle vom Schmp. 74–75°.

$C_9H_2Cl_5NO$ (318.3) Ber. C 34.06 H 0.64 Cl 55.88 N 4.42
Gef. C 34.56 H 0.64 Cl 55.48 N 4.55

Tris-[p-nitro-phenylmercapto]-acrylnitril (14a): 3.0 g Kalium (76.6 mg-Atom) werden in 50 ccm absol. *tert*-Butylalkohol unter Feuchtigkeitsausschluß gelöst und mit 11.8 g (76.6 mMol) *p*-Nitrothiophenol versetzt. Unter Eiskühlung und Rühren werden 6.0 g (38.3 mMol) **1** langsam zugetropft. Darauf erhitzt man noch etwa $\frac{1}{2}$ Sde. zum Sieden. Nach weitgehender Abdestillation des *tert*-Butylalkohols wird der Rückstand mit Methylchlorid extrahiert, die Lösung mehrfach mit Natronlauge und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Aus der Lösung isoliert man 7.5 g (58%) gelbe Kristalle vom Schmp. 208–212° (aus Dimethylformamid/Äthanol).

$C_{21}H_{12}N_4O_6S_3$ (512.6) Ber. C 49.21 H 2.36 N 10.93 S 18.77
Gef. C 49.26 H 2.47 N 11.05 S 18.74

Dioxan-Addukt von 14a: Durch Umkristallisation des nach voriger Vorschrift gewonnenen Rohproduktes aus Dioxan sind feine hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 214–216° erhältlich.

$C_{21}H_{12}N_4O_6S_3 \cdot C_4H_8O_2$ (600.7) Ber. C 50.01 H 3.36 N 9.33 S 16.01
Gef. C 50.00 H 3.53 N 9.39 S 16.14

Tris-[naphthyl-(2)-mercapto]-acrylnitril (14b): Analog **14a** aus 4.6 g *Kalium* (106 mg-Atom) in 90 ccm *tert.-Butylalkohol* mit 17 g (105 mMol) β -*Thionaphthol* und 6.0 g (38.3 mMol) **1** unter 2stdg. Nacherhitzen zum Sieden. Der nach Abdampfen des Butanols i. Vak. verbleibende schmutzig-gelbe Rückstand wird mehrmals mit 2*n* NaOH digeriert, getrocknet und aus Äthanol/Dimethylformamid unter Zusatz von wenig Wasser umkristallisiert. Gelbe, glänzende Schuppen vom Schmp. 165–166.5°. Rohausb. 18.5 g (97%).

$C_{33}H_{21}NS_3$ (527.7) Ber. C 75.09 H 4.01 N 2.65 S 18.23
Gef. C 74.96 H 3.94 N 2.82 S 17.98

α -*Chlor- β -bis-[naphthyl-(2)-mercapto]-acrylnitril (11)*: 2.2 g (52.4 mg-Atom) *Kalium* in 50 ccm *tert.-Butylalkohol* werden mit 8.5 g (52.4 mMol) β -*Thionaphthol* versetzt und, nachdem sich alles gelöst hat, unter Rühren und mäßiger Kühlung in 6.0 g (38.3 mMol) in wenig *tert.-Butylalkohol* gelöstes **1** getropft. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß, Abdampfen des Lösungsmittels und Digerieren des Rückstandes mit 2*n* NaOH wird dieser mit Wasser gewaschen, gut getrocknet und mehrfach aus Dimethylformamid/Äthanol und wenig Wasser umkristallisiert. Farblose Nadelchen vom Schmp. 112–114°, Rohausb. 10.6 g.

$C_{23}H_{14}ClNS_2$ (403.9) Ber. C 68.37 H 3.49 Cl 8.78 N 3.47 S 15.88
Gef. C 68.11 H 3.65 Cl 8.54 N 3.70 S 16.23

Trichlorvinyl-phenyl-keton: Zu der aus 1.1 g (46 mg-Atom) *Magnesium* und 7.2 g (46 mMol) frisch dest. *Brombenzol* bereiteten Lösung tropft man unter Rühren bei -70° 6.0 g (38.3 mMol) **1**, rührt noch $\frac{1}{2}$ Stde. und bringt das Reaktionsgemisch alsdann auf Raumtemp. Nach Zugabe von Eis und verd. Schwefelsäure wird ausgeäthert. Der Auszug hinterläßt nach Auswaschen mit $NaHCO_3$ -Lösung und Trocknen beim Abdampfen ein braunes Öl, aus dem sich 1.7 g (14%) einer gelben Flüssigkeit vom Sdp._{0,05} 97° 17) herausdestillieren lassen.

[162/67]