

Aktiviertes Ethylene, V<sup>1)</sup>

## Umsetzung von Aromaten mit Chlormethylenmalonsäure-Derivaten. Eine neue Synthese aromatischer Aldehyde

Werner Ertel<sup>2)</sup> und Klaus Friedrich\*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 12. April 1976

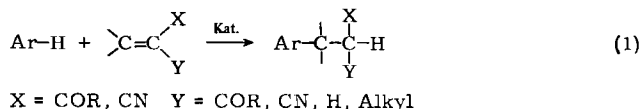
Chlormethylenmalonsäure-Derivate **3** und **4** lassen sich in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Aromaten umsetzen, wobei die Arylmethylenmalonsäure-Derivate **5a–i** und **6a–d** entstehen. Die entsprechenden Dinitrile **2a–g** lassen sich durch Hydrolyse der C=C-Doppelbindung in Aldehyde überführen.

Activated Ethylenes, V<sup>1)</sup>

Reaction of Aromatic Compounds with Derivatives of Chloromethylenemalonic Acid. A new Synthesis of Aromatic Aldehydes

The derivatives of chloromethylenemalonic acid **3** and **4** react with aromatic compounds in the presence of aluminium chloride to give the arylmethylenemalonic acid derivatives **5a–i** and **6a–d**. By hydrolysis of the C=C double bond the corresponding dinitriles **2a–g** are converted into aldehydes.

Die Friedel-Crafts-Alkylierung von Aromaten mit Olefinen läßt sich auch mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Estern oder Nitrilen durchführen<sup>3,4)</sup>. Der aromatische Rest tritt hierbei im Normalfall an das  $\beta$ -C-Atom:



Befindet sich am  $\beta$ -C-Atom des Olefins ein Halogensubstituent, so kann durch anschließende Eliminierung von Halogenwasserstoff wieder eine Doppelbindung an der ursprünglichen Stelle entstehen, so z. B. bei der Reaktion von  $\beta$ -Chlorvinylketonen<sup>5)</sup>. Wie wir fanden, lassen sich auf entsprechende Weise Aromaten mit (Chlormethylen)malononitril (**1**) und Aluminiumchlorid in die Dicyanvinyl-Verbindungen **2** überführen<sup>6)</sup>:

<sup>1)</sup> IV. Mittel.: K. Friedrich und H. K. Thieme, *Synthesis* **1973**, 111.

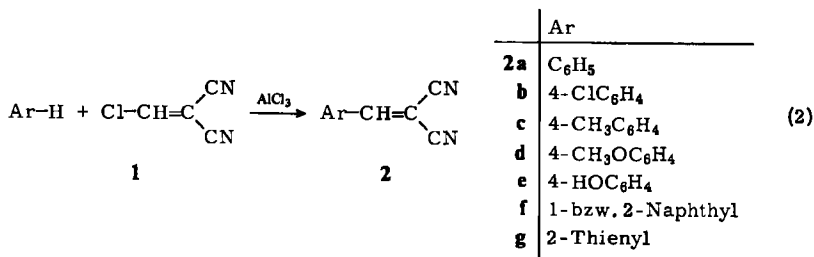
<sup>2)</sup> Teil der Dissertation von W. Ertel, Univ. Freiburg i. Br. 1972.

<sup>3)</sup> R. Koncos und B. S. Friedman in G. Olah Herausg., *Friedel-Crafts and related reactions*, Vol. II, Part 1, S. 318 ff., Interscience, New York 1964.

<sup>4)</sup> J. C. Westfahl und T. L. Gresham, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 1076 (1954).

<sup>5)</sup> A. E. Pohland und W. R. Benson, *Chem. Rev.* **66**, 180 (1966).

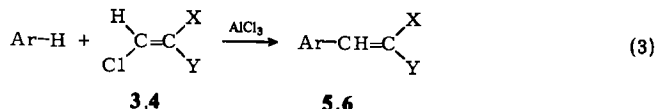
<sup>6)</sup> K. Friedrich und W. Ertel, *Synthesis* **1970**, 23.



Hierbei spaltet das nach Gl. (1) auftretende Chloralkan unter den Reaktionsbedingungen Chlorwasserstoff ab.

### Darstellung von Arylmethylenmalonsäure-Derivaten

Wir haben die Reaktion (2) auf Chlormethylenacrylnitril (3) und Chlormethylenmalonsäure-diethylester (4) ausgedehnt:



**3,5:** X = CN, Y = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

**4,6:** X = Y = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Als Katalysator wurde Aluminiumchlorid in molaren Mengen verwendet. Andere Lewis-Säuren wie Bortrifluorid, Titan-tetrachlorid oder Zinn-tetrachlorid erwiesen sich als ungeeignet. In den meisten Fällen verwendeten wir 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel; Nitromethan, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff eignen sich ebenfalls.

Tab. 1 enthält die auf diese Weise synthetisierten Verbindungen.

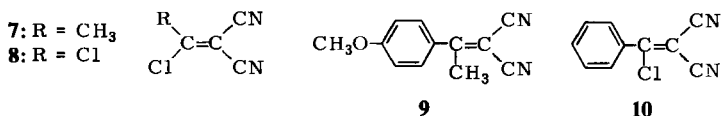
Tab. 1. Nach (3) dargestellte Arylmethylen-Verbindungen

$\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \text{H} \end{array} > \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \text{X} \\ \text{Y} \end{array}$					
	Ar	X	Y	Methode <sup>a)</sup>	% Ausb.
<b>5a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	A	30
<b>b</b>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CN	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	A	46
<b>c</b>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CN	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B	50
<b>d</b>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CN	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C	60
<b>e</b>	4-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CN	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C	23
<b>f</b>	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CN	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C	62
<b>g</b>	1- bzw. 2-Naphthyl	CN	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C	60
<b>h</b>	3-Indolyl	CN	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C	62
<b>i</b>	2-Thienyl	CN	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C	84
<hr/>					
	Ar	X = Y	Methode <sup>a)</sup>	% Ausb.	
<b>6a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	A	44	
<b>b</b>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	A	50	
<b>c</b>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	A	53	
<b>d</b>	2-Thienyl	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	A	60	

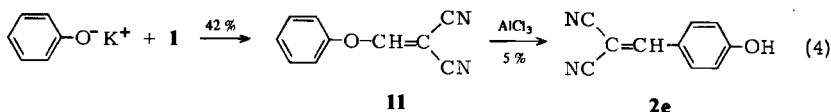
<sup>a)</sup> Siehe exp. Teil.

Eine Mehrfachsubstitution konnte in keinem Fall beobachtet werden.

Unter den gleichen Bedingungen ließen sich in beschränktem Umfang auch andere 1,1-Dicyan-2-chlorethylene als **1**<sup>6)</sup> umsetzen. Dabei zeigte sich, daß bereits eine Methylgruppe am  $\beta$ -C-Atom eine hemmende Wirkung besitzt. Mit Benzol oder Toluol reagiert 1,1-Dicyan-2-chlor-1-propen<sup>7)</sup> (**7**) nicht mehr, mit Anisol nur mit 20% Ausbeute zum Dinitril **9**. 1,1-Dicyan-2,2-dichlorethylen<sup>8)</sup> (**8**) setzt sich mit einer Ausbeute von 21% mit Benzol zu **10** um, dessen Chloratom jedoch nicht mehr gegen einen zweiten Phenylrest austauschbar ist.



Eine Dicyanvinylierung erfolgt auch beim Erhitzen des 1,1-Dicyan-2-phenoxyethylens (**11**) mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol. Es entsteht in geringer Menge durch Umlagerung des Dicyanvinylrestes in die *p*-Stellung das Produkt **2e**. Die Phenoxyverbindung **11** läßt sich aus dem Chlorethylen **1** mit Kaliumphenolat darstellen.



Die Reaktion entspricht somit der Friesschen Verschiebung von Phenolestern<sup>9)</sup>.

### Struktur der Produkte

Die in Tab. 1 aufgeführten Arylmethylenmalonsäure-Derivate wurden durch Elementaranalyse und Vergleich mit authentischen Proben, welche nach *Knoevenagel*<sup>10)</sup> synthetisiert wurden, identifiziert. Die aus Reaktion (3) isolierten Produkte besitzen in allen Fällen die thermodynamisch stabilere<sup>11, 12)</sup> *E*-Konfiguration, die aus den chemischen Verschiebungen des Vinylprotons und der Ethoxyprotonen der Estergruppe<sup>13, 14)</sup> abgeleitet werden konnte (Tab. 2).

Weniger deutlich ist der Einfluß des Arylrests auf die Protonen der Estergruppe. Entsprechend fanden wir bei den Verbindungen **6a–d** nur eine geringe Aufspaltung der Methylen- und Methylsignale (Tab. 2).

Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Rohprodukte aus den Umsetzungen von **3** nach Gleichung (3) lassen sich in allen Fällen Hinweise für die Bildung des entsprechenden *Z*-Iso-

<sup>7)</sup> K. Friedrich und H. K. Thieme, Chem. Ber. **103**, 1982 (1970).

<sup>8)</sup> A. D. Josey, C. L. Dickinson, K. C. Dewhirst und B. C. McKusick, J. Org. Chem. **32**, 1941 (1967).

<sup>9)</sup> H. Henecka in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. VII/2a, S. 379, Georg Thieme, Stuttgart 1973.

<sup>10)</sup> G. Jones, Org. React. **15**, 204 (1967).

<sup>11)</sup> S. Patai und Z. Rappoport, J. Chem. Soc. **1962**, 396.

<sup>12)</sup> J. Zabicky, J. Chem. Soc. **1961**, 683.

<sup>13)</sup> W. M. Phillips und D. J. Currie, Can. J. Chem. **47**, 3137 (1969).

<sup>14)</sup> M. A. Weinberger, F. H. Meppelder, G. G. Nicholson und H. L. Holms, Appl. Spectrosc. **28**, 146 (1974).

Tab. 2. Chemische Verschiebungen der Vinyl- und Ethoxycarbonylprotonen der Verbindungen **5a-i** und **6a-d**,  $\tau$ -Werte (CDCl<sub>3</sub>/TMS)

	HC=C	-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>		HC=C	-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>
<b>5a</b>	1.76	5.66	8.60	<b>6a</b>	2.25	5.70	8.73
<b>b</b>	1.75	5.58	8.62			5.68	8.68
<b>c</b>	1.75	5.62	8.63	<b>b</b>	2.28	5.70	8.72
<b>d</b>	1.80	5.63	8.63			5.66	8.68
<b>e</b>	1.50	5.43	8.50	<b>c</b>	2.30	5.70	8.68
<b>f</b>	1.91	5.65	8.63			5.63	8.68
<b>g</b>	0.85	5.55	8.58	<b>d</b>	2.13	5.68	8.68
<b>h</b>	1.35	5.60	8.60			5.58	8.63
<b>i</b>	1.63	5.62	8.63				
zum Vergleich nach Lit. <sup>15)</sup> :							
<i>E</i> - <b>5a</b>	1.78	5.67	8.60				
<i>Z</i> - <b>5a</b>	2.74	5.74	8.68				

meren von **5** entnehmen. Im Falle von **5a** wurde spektroskopisch ein Anteil an *Z*-Isomerem von 24.5% ermittelt.

### Weitere Versuche zum Mechanismus der Reaktion

Da Nitrile und Carbonester mit Lewis-Säuren Komplexe bilden können <sup>16)</sup>, liegt es nahe, bei den Reaktionen (2) und (3) die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids auf eine Komplexbildung mit den Nitril- und Estergruppen der Chlormethylenmalonsäure-Derivate **1**, **3** und **4** zurückzuführen. Da die Reaktionsprodukte **2**, **5** und **6** diese Möglichkeit der Komplexbildung ebenfalls besitzen, sollte wie bei der Friedel-Crafts-Acylierung <sup>17, 18)</sup> der Einfluß der Katalysatormenge auf die Ausbeute von der Reaktivität des Aromaten abhängen. Dies ist der Fall, wie die in Tab. 3 für einige Beispiele der Reaktion (2) aufgeführten Ausbeuten zeigen.

Tab. 3. Ausbeuten der Reaktion (2) mit verschiedenen Mengen an AlCl<sub>3</sub> nach 1 h in 1,2-Dichlor-ethan/84°C

Ar-H	0.1 mol	AlCl <sub>3</sub> 1.0 mol
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	28%	50%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	32%	70%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	80%	80%

Die Verringerung der katalytisch wirksamen Menge an Aluminiumchlorid durch Bindung an das Reaktionsprodukt scheint auch hier bei Aromaten geringer oder mittlerer Reaktivität Ausbeuteminderungen zur Folge zu haben, wogegen Umsetzungen mit reaktiveren Substraten nicht beeinflußt werden.

<sup>15)</sup> T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **31**, 3253 (1966).

<sup>16)</sup> N. N. Greenwood und K. Wade in Lit. <sup>3)</sup>, Vol. I, S. 583, 586.

<sup>17)</sup> G. Baddeley und D. Voss, *J. Chem. Soc.* **1954**, 418.

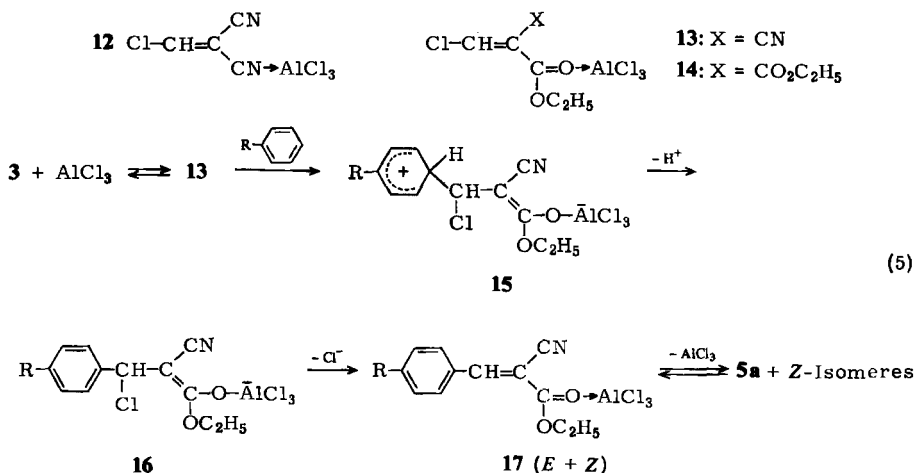
<sup>18)</sup> D. E. Pearson und C. A. Buehler, *Synthesis* **1972**, 533.

Eine weitere Stütze für die Annahme einer Komplexbildung an der Gruppierung  $=C \begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}$  ergibt sich aus dem Vergleich der NMR-Daten der Vinylprotonen bzw. der  $\beta$ -C-Atome<sup>19)</sup> der Verbindungen **1**, **3** und **4** und **2a**, **5a** und **6a**. In beiden Verbindungsreihen erfolgt bei Zugabe von Aluminiumchlorid zu der Lösung in Nitromethan eine mit der Aluminiumchlorid-Menge wachsende Verschiebung des <sup>1</sup>H-Resonanz-Signals nach tieferem Feld, wobei die in Tab. 4 angegebenen Endwerte in allen Fällen bei 1.0–1.3 mol AlCl<sub>3</sub>/mol Olefin erreicht werden. Dies weist auf die Bildung von 1 : 1-Komplexen hin. Tab. 4 enthält ebenfalls die in Gegenwart eines Aluminiumchlorid-Überschusses gemessenen <sup>13</sup>C-Daten der  $\beta$ -C-Atome.

Tab. 4. Verschiebungen  $\Delta\delta$  der <sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C-Resonanzsignale in ppm der Vinylprotonen und der  $\beta$ -C-Atome in RCH=CXY bei Zugabe von 1.5 mol AlCl<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/TMS (R = Cl bzw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

X	Y	$\Delta\delta_{\text{vinyl-H}}$		$\Delta\delta_{\beta\text{-C}}$	
		Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
CN	CN	0.63	0.91	10.7	15.2
CN	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.66	0.84	12.3	14.5
CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.76	1.59	35.0	32.2

Die durch den Aluminiumchlorid-Zusatz bewirkten Verschiebungen, insbesondere der <sup>13</sup>C-Signale, weisen auf eine beträchtliche Positivierung des  $\beta$ -C-Atoms hin. Wir nehmen an, daß die Komplexe **12** – **14** die elektrophilen Reagentien der Reaktionen (2) und (3) sind und formulieren die Reaktionen am Beispiel der Umsetzung von **3** mit einem Benzolderivat wie in (5).



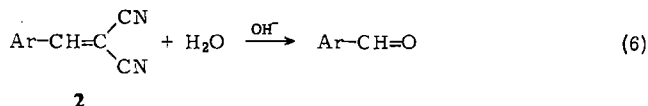
Die Chlorverbindung **3** ist nach ihren <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sterisch einheitlich. Wir ordnen ihr aufgrund ihres <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums<sup>7)</sup> die Z-Konfiguration zu. Das Auftreten von E- und Z-Isomeren in den Produkten **5** läßt auf eine Zwischenstufe mit Rota-

<sup>19)</sup> Wir danken Herrn Dr. H. Fritz, Ciba-Geigy-AG, Basel, für die Aufnahme der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

tionsmöglichkeit um die  $C_\alpha-C_\beta$ -Achse wie z. B. **16** schließen, da sowohl **3** als auch **5a** unter den Reaktionsbedingungen (1 mol  $AlCl_3$ , 1 h/84°C) nicht isomerisieren.

### Synthese aromatischer Aldehyde

In Umkehrung der *Knoevenagel*-Kondensation läßt sich die Dicyanvinylgruppe leicht und unter schonenden Bedingungen mit wäßrigem Alkali zum entsprechenden Aldehyd spalten<sup>20)</sup>:



Diese Reaktion ergibt in Kombination mit der Dicyanvinylierung von Aromaten nach Gleichung (2) eine neue Synthese aromatischer Aldehyde mit z. T. guten Gesamtausbeuten. Die Spaltung wird in den meisten Fällen schon durch 10minütiges intensives Rühren der Verbindungen **2a–f** mit  $N/100$  KOH in Wasser bei 20°C erreicht. Die Phenol- und Thiophenderivate **2e** bzw. **g** erfordern zur Hydrolyse längeres Erwärmen, wodurch Nebenreaktionen die Ausbeute herabsetzen.

Tab. 5. Ausbeuten der Aldehydsynthese über Dicyanvinylierung nach (2) und Verseifung nach (6)

Ar–H	Ar–CHO	Ar–H	Ar–CHO
Benzol	61%	Anisol	4-CHO 55%
Chlorbenzol	4-CHO 49%	Naphthalin	Summe 22%
			1-, 2-CHO
Toluol	4-CHO 65%	Thiophen	2-CHO 30%

Die Spaltung der Esternitrile **5** und der Diester **6** erfolgt bei Raumtemperatur zu langsam, um für die Aldehydsynthese brauchbar zu sein.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Herrn Prof. K. Wallenfels für sein ständiges Interesse, der *Farbwerke Hoechst AG* für die Überlassung von Chemikalien und der Firma *Sandoz AG*, Basel, für die Ausführung der Mikroanalysen.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparat nach Tottoli, nicht korrigiert. – IR: Perkin-Elmer, Infracord 137 NaCl. – <sup>1</sup>H-NMR: Varian A 60, TMS innerer Standard. – <sup>13</sup>C-NMR: Varian XL 100, TMS innerer Standard.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 5a–i und 6a–d:* Zur Anwendung kamen drei Arbeitstechniken A, B, C, je nach Aromat und Löslichkeit des Chloralken- $AlCl_3$ -Komplexes. Es wurde käufliches  $AlCl_3$  verwendet, das 1,2-Dichlorethan wurde vor Gebrauch destilliert. Zur Umsetzung kamen jeweils 0.10 mol Chloralken, 0.10 mol  $AlCl_3$  und 0.10 mol Aromat in 200 ml 1,2-Dichlorethan. Bei Benzol und Chlorbenzol wurden 0.50 mol verwendet.

<sup>20)</sup> B. B. Corson und R. W. Stoughton, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2825 (1928).

A: Alle Komponenten wurden gleichzeitig in 1,2-Dichlorethan zusammengegeben.

B: Das Chloralcken wurde zusammen mit dem  $\text{AlCl}_3$  in 1,2-Dichlorethan gelöst und der Aromat, mit Lösungsmittel verdünnt, innerhalb von 10 min zugetropft.

C: Der Aromat wurde in 1,2-Dichlorethan gelöst und der Chloralcken- $\text{AlCl}_3$ -Komplex, gelöst in 1,2-Dichlorethan, unter Rühren innerhalb von 10 min zugetropft.

*Aufarbeitung:* Die Reaktionsmischung wurde nach Abkühlen unter Rühren auf eine Mischung aus 100 g konz. Salzsäure und 100 g Eis gegossen. Nach 5 min Rühren trennte man die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige Schicht noch zweimal mit je 100 ml Chloroform. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen mit zweimal je 100 ml verd.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und 100 ml gesätt.  $\text{NaCl}$ -Lösung wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der nach Abdestillieren der Lösungsmittel bei 10 Torr verbliebene Rückstand wurde dann wie jeweils angegeben destilliert bzw. umkristallisiert.

Tab. 6. Darstellung der Arylmethylenmalonsäure-Derivate

Nr.	Verbindung	Methode	Reaktionszeit (h) Reaktionstemp. (°C)	Ausb. (%)
5a	(E)-2-Cyan-3-phenylacrylsäure-ethylester	A	1 84	30
b	(E)-3-(4-Chlorphenyl)-2-cyanacrylsäure-ethylester	A	1 84	46
c	(E)-2-Cyan-3-p-tolylacrylsäure-ethylester	B	0.5 84	50
d	(E)-2-Cyan-3-(4-methoxyphenyl)-acrylsäure-ethylester	C	0.5 84	60
e	(E)-2-Cyan-3-(4-hydroxyphenyl)-acrylsäure-ethylester	C	4 84	23
f	(E)-2-Cyan-3-(4-dimethylamino-phenyl)acrylsäure-ethylester	C	1 20	62
g	(E)-2-Cyan-3-(1- bzw. 2-naphthyl)-acrylsäure-ethylester	C	2 20	60 (Isomeren-Gemisch)
h	(E)-2-Cyan-3-(3-indolyl)-acrylsäure-ethylester	C	0.5 20	62
i	(E)-2-Cyan-3-(2-thienyl)-acrylsäure-ethylester	C	2 20	84
6a	Benzylidenmalonsäure-diethylester	A	1 84	44
b	4-Methylbenzylidenmalonsäure-diethylester	A	1 84	50
c	4-Methoxybenzylidenmalonsäure-diethylester	A	0.5 84	53
d	2-Thenylidenmalonsäure-diethylester	A	0.5 84	60

Tab. 6 (Fortsetzung)

Nr.	Schmp.; Sdp./Torr (Lit.-Wert) (°C)	Eigenschaften (aus)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			
				C	H	N	Cl/S
<b>5a</b>	46–48 (51 <sup>21)</sup> )	farblose Nadeln oder Tafeln (Ethanol)	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> (201.2)	Ber. 71.62 Gef. 71.51	5.51 5.75	6.96 6.70	
<b>b</b>	91.5–92.5 (93 <sup>22)</sup> )	farblose Krist. (Ethanol/Wasser 4:1, v/v)	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>2</sub> (235.8)	Ber. 62.28 Gef. 62.04	5.22 4.96	5.58 5.79	14.14 14.32
<b>c</b>	90–92 (94 <sup>23</sup> , 92 <sup>12)</sup> )	farblose Nadeln (Ethanol)	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> (215.2)	Ber. 72.54 Gef. 72.54	6.09 5.97	6.51 6.72	
<b>d</b>	82–83 (83 <sup>12)</sup> )	hellgelbe Krist. (Ethanol)	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> (231.2)	Ber. 67.52 Gef. 67.27	5.67 5.89	6.06 6.26	
<b>e</b>	171–172.5 (173–174 <sup>24)</sup> )	gelbe Nadeln (Ethanol/Wasser 1:1, v/v)	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> (217.2)	Ber. 66.35 Gef. 65.87	5.10 5.04	6.45 6.02	
<b>f</b>	125.5–126 (125–126 <sup>25</sup> , 128 <sup>12)</sup> )	gelbe Krist. (Ethanol/Wasser 2:1, v/v)	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (244.3)	Ber. 68.83 Gef. 68.28	6.60 6.43	14.74 14.55	
<b>g</b>	ab 72 (1-Naphthyl: 81–81.4 <sup>26</sup> ), 2-Naphthyl: 125–126 <sup>27</sup> )	gelbe Krist. (Ethanol/Wasser 2:1, v/v)	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> (251.3)	Ber. 76.47 Gef. 75.65	5.22 5.73	5.57 5.58	
<b>h</b>	160–162 (165 <sup>28</sup> )	gelbe Krist. (1,2-Dichlorethan)	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (240.2)	Ber. 69.99 Gef. 69.90	5.03 5.09	11.66 11.49	
<b>i</b>	92–92.5 (93–94 <sup>28</sup> )	orangefarbene Krist. (Benzol)	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> S (207.2)	Ber. 57.97 Gef. 58.08	4.38 4.45	6.76 6.63	15.45 15.56
<b>6a</b>	120°C/0.05 (160–163/7 <sup>29</sup> )	farbloses Öl	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> (248.3)	Ber. 67.73 Gef. 67.64	6.50 6.64		
<b>b</b>	116°C/0.1 (165–170/2 <sup>30</sup> )	farbloses Öl	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (262.3)	Ber. 68.68 Gef. 68.75	6.92 7.16		
<b>c</b>	140–155/0.05 (167/0.3 <sup>31</sup> )	gelbes Öl	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> (278.3)	Ber. 64.73 Gef. 64.78	6.52 6.77		
<b>d</b>	134/0.1 (150–152/1 <sup>32</sup> )	rötliches Öl	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> S (254.2)	Ber. 56.69 Gef. 56.45	5.55 5.49		12.59 13.40

<sup>21</sup> H. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. **514**, 137 (1934).<sup>22</sup> R. v. Walther und W. Raetz, J. Prakt. Chem. (2) **65**, 284 (1903).<sup>23</sup> M. E. Fiquet, Ann. Chim. (6) **29**, 481 (1893).<sup>24</sup> F. D. Popp, J. Org. Chem. **25**, 646 (1960).<sup>25</sup> H. Böhme und S. Ebel, Chem. Ber. **98**, 1819 (1965).<sup>26</sup> M. S. Newman und H. R. Flanagan, J. Org. Chem. **23**, 797 (1958).<sup>27</sup> J. D. Fulton und R. Robinson, J. Chem. Soc. **1939**, 200.<sup>28</sup> F. D. Popp und A. Catala, J. Org. Chem. **26**, 2738 (1961).<sup>29</sup> E. H. Krocker und S. M. McElvain, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1171 (1934).<sup>30</sup> A. C. Cope, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 721 (1934).<sup>31</sup> E. Bowden und H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2422 (1940).<sup>32</sup> K. Pettersson, Ark. Kemi **7**, 39 (1955).



Tab. 7. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen **5a**–**i** und **6a**–**d** (τ, CDCl<sub>3</sub>/TMS)

<b>5a</b>	8.60 (t, 3), 5.66 (q, 2), 2.5–2.1 (m, 5), 1.76 (s, 1)
<b>b</b>	8.62 (t, 3), 5.58 (q, 2), 2.25 (AB, 4), 1.75 (s, 1)
<b>c</b>	8.63 (t, 3), 7.57 (s, 3), 5.62 (q, 2), 2.34 (AB, 4), 1.75 (s, 1)
<b>d</b>	8.63 (t, 3), 6.12 (s, 3), 5.63 (q, 2), 2.47 (AB, 4), 1.80 (s, 1)
<b>e</b>	8.50 (t, 3), 5.43 (q, 2), 2.37 (AB, 4), 1.50 (s, 1) in CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H
<b>f</b>	8.63 (t, 3), 6.90 (s, 6), 5.65 (q, 2), 2.68 (AB, 4), 1.91 (s, 1)
<b>g</b>	8.58 (t, 3), 5.55 (q, 2), 2.2 (m, 9), 0.85 (s, 1)
<b>h</b>	8.60 (t, 3), 5.60 (q, 2), 2.35 (m, 4), 1.35 (s, 1), 1.30 (s, 1), 0.15 (s, 1)
<b>i</b>	8.63 (t, 3), 5.62 (q, 2), 2.75 (m, 1), 2.14 (m, 2), 1.63 (m, 1)
<b>6a</b>	8.73 (t, 3), 8.68 (t, 3), 5.70 (q, 2), 5.68 (q, 2), 2.59 (m, 5), 2.25 (s, 1)
<b>b</b>	8.72 (t, 3), 8.68 (t, 3), 7.67 (s, 3), 5.70 (q, 2), 5.66 (q, 2), 2.70 (AB, 4), 2.28 (s, 1)
<b>c</b>	8.68 (t, 6), 6.17 (s, 3), 5.70 (q, 2), 5.63 (q, 2), 2.80 (AB, 4), 2.30 (s, 1)
<b>d</b>	8.68 (t, 3), 8.63 (t, 3), 5.68 (q, 2), 5.58 (q, 2), 2.88 (m, 1), 2.50 (m, 2), 2.13 (s, 1)

**4-Methoxy- $\alpha$ -methylbenzylidenmalononitril (9):** 12.65 g (0.10 mol) **7**<sup>33)</sup> und 13.33 g (0.10 mol) AlCl<sub>3</sub> wurden zusammen mit 10.8 g (0.10 mol) Anisol in 200 ml 1,2-Dichlorethan nach Methode A umgesetzt. Nach 1 h Rühren bei Rückflußtemp. wurde aufgearbeitet und durch Umkristallisation des Rückstandes aus Petrolether/Ether (1:1) 4.0 g (20%) farblose Kristalle vom Schmp. 76–78°C erhalten (Lit.<sup>34)</sup> 80°C). Die Substanz wurde durch Misch-Schmp. und IR-Spektren-Vergleich mit einer authent. Probe<sup>34)</sup> identifiziert. — NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 7.41 (s, 3), 6.14 (s, 3), 2.72 (AB, 4).

**$\alpha$ -Chlorbenzylidenmalononitril (10):** 14.7 g (0.10 mol) **8**<sup>8)</sup>, 13.33 g (0.10 mol) AlCl<sub>3</sub> und 39 g (0.50 mol) Benzol wurden zusammen in 100 ml 1,2-Dichlorethan nach Methode A umgesetzt. Nach 1 h Rühren bei Rückflußtemp. wurde aufgearbeitet und das Rohprodukt i. Vak. fraktioniert. Man erhielt 3.9 g (21%) eines gelblichen Öls vom Sdp. 126°C/0.1 Torr, das in der Vorlage kristallisierte. Aus Ether/Petrolether gelbliche Kristalle vom Schmp. 74–75°C (Lit.<sup>33)</sup> 74–75°C). Die Identifizierung erfolgte durch Misch-Schmp. und IR-Spektren-Vergleich mit einer authent. Probe<sup>33)</sup>.

**Phenoxymethylenmalononitril (11):** In einer Lösung von 11.3 g (0.10 mol) **1**<sup>33)</sup> in 150 ml wasserfreiem Benzol wurden 13.22 g (0.10 mol) Kaliumphenolat suspendiert und die Mischung 2 h unter Rühren auf Rückflußtemp. gehalten. Nach Absaugen und Waschen des Niederschlages mit Benzol wurde das Filtrat i. Vak. eingengt und der Rückstand fraktioniert. Man erhielt bei 142–150°C/0.1 Torr ein gelbbraunes Öl, das bald erstarrte. Aus Petrolether (60–70°C) Ausb. 7.2 g (42%) farblose Kristalle, Schmp. 86–87.5°C.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O (170.2) Ber. C 70.58 H 3.55 N 16.46 Gef. C 70.67 H 3.93 N 16.02

**Umlagerung von 11 zu 2e:** In einer Lösung von 3.43 g (20 mmol) **11** in 100 ml Nitrobenzol wurden 5.33 g (40 mmol) AlCl<sub>3</sub> suspendiert und die Mischung 7 h bei 70°C gerührt. Dabei ging die Farbe der Reaktionsmischung von gelb über orangerot nach braun über. Nach dem Abkühlen wurde wie unter **5** bzw. **6** aufgearbeitet und die resultierende Chloroformlösung mit 100 ml gesätt. Natriumcarbonat-Lösung extrahiert. Dieser wurde anschließend durch Ansäuern und Extrahieren mit Chloroform das Produkt wieder entzogen. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> und Einengen wurde der gelbe Rückstand mit Petrolether aufgeschlämmt und abfiltriert. Der feste Rückstand ergab aus Wasser 0.15 g (5%) **2e** vom Schmp. 183–186°C, nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit einer authent. Probe<sup>20)</sup> identisch.

<sup>33)</sup> K. Friedrich, Angew. Chem. **79**, 980 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 959 (1967).

<sup>34)</sup> J. P. Almange und R. Carrie, C. R. Acad. Sci. **257**, 1781 (1963).

*Alkalische Spaltung der Verbindungen 2a–g zu Aldehyden:* Die Arylmethylenmalononitrile **2a–g** wurden in  $N/5$  KOH (2–3 g/100 ml) suspendiert und kurze Zeit unter Rühren auf 40–50°C erwärmt. Die Reaktion war meist nach 5–10 min beendet, sichtbar am Auftreten einer klaren Lösung. Nach dem Abkühlen wurde mehrmals mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mit  $2N$  HCl, dann mit Wasser gewaschen und mit Sikkon getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde die Ausbeute an Aldehyd durch Überführen in die 2,4-Dinitrophenylhydrazon bestimmt.

Tab. 8. Aldehydausbeuten bei der Spaltung von **2a–g**

Arylmethylenmalononitril	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2d</b>	<b>2f</b>	<b>2g</b>
Aldehyd	74	98	92	68	78	40 (%)

Das gegen die hydrolytische Spaltung wesentlich beständigere 2-Thenylidenmalononitril (**2g**) wurde in  $N/5$  KOH 45 min auf 70°C erwärmt.

[153/76]