

Synthesen mit Nitrilen, 24. Mitt.:

Über Dicyanmethylen-pyrrolidine

Von

H. Junek, H. Hamböck und Brigitte Hornischer

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 14. Dezember 1968)

Die Kondensationsprodukte des dimeren Malonsäurenitrils mit Benzil erleiden unter dem Einfluß von Alkalien eine Cyclisierung und zugleich 1,2-Arylverschiebung; so werden 2-Dicyanmethylen-5-oxo-4,4-diphenyl-pyrrolidin-3-carbonitrile erhalten.

Syntheses with Nitriles, XXIV.: Dicyanomethylenepyrrolidines

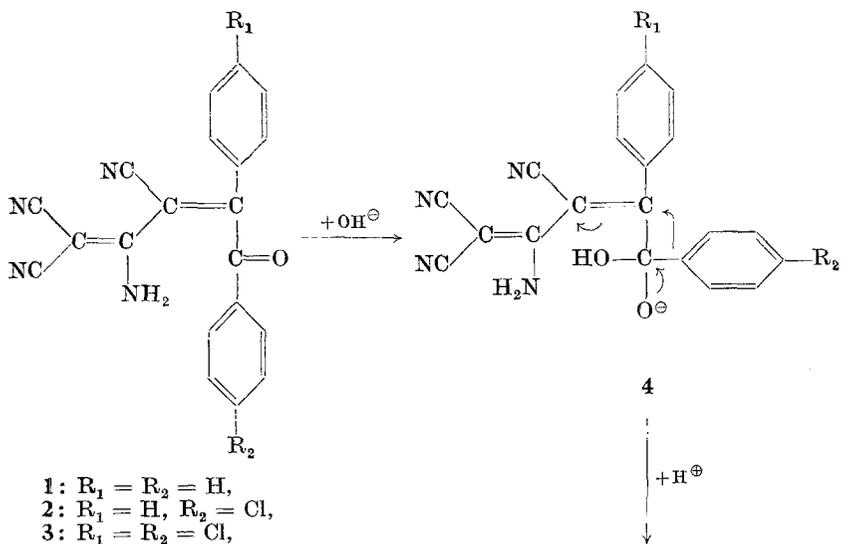
The condensation products of dimeric malononitrile and benzil on treatment with alkali undergo cyclization with concomitant 1,2-shift of the phenyl groups. The reaction products are 2-dicyanomethylene-5-oxo-4,4-diphenylpyrrolidine-3-carbonitriles.

Das Kondensationsprodukt des Benzils mit monomerem Malonsäurenitril erfährt durch die Einwirkung von wäßriger NaOH eine Cyclisierung zu einem Pyrrolidindion, wobei gleichzeitig eine der Benzilsäureumlagerung vergleichbare 1,2-Arylverschiebung auftritt¹. Diese Reaktion kann auch auf die Kondensate des dimeren Malonitrils ausgedehnt werden, wie im folgenden gezeigt wird.

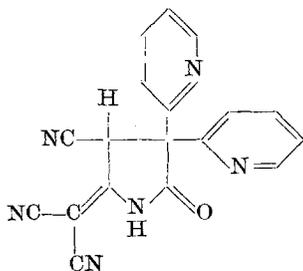
Erhitzt man 2-Amino-4-benzoyl-4-phenyl-1,3-butadien-1,1,3-tricarbonitril (**1**) in verd. NaOH, so färbt sich das Reaktionsgemisch vorerst rot, und unter Entfärbung tritt Lösung ein.

Mit HCl kann dann das 2-Dicyanmethylen-5-oxo-4,4-diphenylpyrrolidin-3-carbonitril (**6**) erhalten werden. Ebenso lagern sich die Monochlor- bzw. Dichlorverbindungen **2** und **3** zu den Pyrrolidinonen **7** und **8**

¹ H. Junek, B. Hornischer und H. Hamböck, Mh. Chem. **100**, 503 (1969).



- 6: $R_1 = R_2 = R_3 = H$,
 7: $R_1 = R_3 = H, R_2 = Cl$,
 8: $R_1 = R_2 = Cl, R_3 = H$,
 10: $R_1 = R_2 = H, R_3 = Br$,



um. Lediglich die Umsetzungsprodukte des *p*-Dimethylamino-benzils und des *p,p'*-Bisdimethylaminobenzils mit dimerem Malonitril (s. 23. Mitt.¹) sind gegenüber Alkalien so empfindlich, daß Zersetzung eintritt und eine Umlagerung nicht möglich ist. Auch 2,2'-Pyridil kann mit dimerem Malonitril kondensiert und in das Pyrrolidinon **9** übergeführt werden.

Die spektralen Befunde an den Umlagerungsprodukten weisen eindeutig auf eine Cyclisierung und 1,2-Arylverschiebung hin. So findet sich im IR-Spektrum von **6** eine NH-Absorption bei 3220 K und bei 1770 K eine Carbonylfrequenz, wie sie für ein γ -Lactam zu erwarten ist. Das NMR-Spektrum von **6** zeigt neben dem Aromaten ein Signal bei 0,8 τ , welches sowohl dem Proton des Lactamstickstoffs als auch demjenigen in Position 3 des Ringes entspricht. In beiden Fällen sind die der Nitrilgruppe unmittelbar benachbarten H-Atome stark acid.

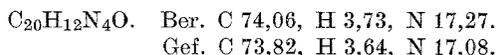
Zum Reaktionsverlauf kann angenommen werden, daß es sich wieder um eine anionotrope 1,2-Arylverschiebung analog der Benzilsäureumlagerung handelt, wodurch dann sekundär ein Ringschluß möglich ist (**4** \rightarrow **5**). Dies entspricht somit dem Mechanismus, wie er bereits in der 23. Mitt. dieser Reihe¹ dargelegt worden ist. Die Umlagerung von **1**, **2** und **3** wird durch Cyanidionen ebenfalls fast zur Gänze verhindert.

Wie schon in den NMR-Spektren der beschriebenen Pyrrolidinone zum Ausdruck kommt, besitzen die Verbindungen jeweils zwei acide H-Atome in Stellung 1 und 3 des Ringes. Bei der Bromierung wird das H am Ringstickstoff durch Halogen ersetzt, wie das Fehlen des NH-Signals im Protonenresonanzspektrum von **10** anzeigt.

Experimenteller Teil

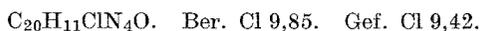
1. 2-Dicyanmethylen-5-oxo-4,4-diphenylpyrrolidin-3-carbonitril (**6**)

1 g 2-Amino-4-benzoyl-4-phenyl-1,3-butadien-1,1,3-tricarbonitril (**1**) wird mit 3 ml 0,1*n*-NaOH bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Der anfangs entstehende rötliche Niederschlag löst sich auf und die nun fast farblose Lösung wird mit 10 ml H₂O versetzt und nach dem Erkalten mit verd. HCl angesäuert. Der Niederschlag wird abgesaugt (0,7 g = 70% d. Th.) und aus Eisessig umkristallisiert. Farblose Balken, Schmp. 257° (u. Zers.).



2. 2-Dicyanmethylen-4-*p*-chlorphenyl-5-oxo-4-phenylpyrrolidin-3-carbonitril (**7**)

1 g 2-Amino-4-*p*-chlorbenzoyl-4-phenyl-1,3-butadien-1,1,3-tricarbonitril (**2**) wird in 10 ml 2*n*-NaOH eine Min. zum Sieden erhitzt. Die gelbliche Lösung wird heiß filtriert und mit HCl angesäuert. Der farblose Niederschlag wird zur Reinigung in wäßr. NaOH gelöst und mit Säure wieder ausgefällt. Ausb. 0,5 g = 50% d. Th. Farblose Balken, Schmp. 123—126°.



3. *4,4-Bis-p-chlorphenyl-2-dicyanmethylen-5-oxo-pyrrolidin-3-carbonitril (8)*

1,5 g 2-Amino-4-p-chlorbenzoyl-4-p-chlorphenyl-1,3-butadien-1,1,3-tricarbonitril (**3**) werden, wie unter 2. angegeben, mit 5 ml 0,1*n*-NaOH behandelt. Ausb. 1,5 g = 100% d. Th. Farblose Nadeln (aus Benzol), Schmp. 220° (u. Zers.).

$C_{20}H_{10}Cl_2N_4O$. Ber. C 61,08, H 2,56, N 14,25.
Gef. C 60,86, H 2,68, N 14,30.

4. *2-Dicyanmethylen-5-oxo-4,4-di-(2-pyridyl)-pyrrolidin-3-carbonitril (9)*

2,1 g 2,2'-Pyridil werden mit 2 g dimerem Malonsäurenitril in 30 ml Äthanol unter Zugabe von 0,5 ml Piperidin 5 Min. zum Sieden erhitzt. Aus der erkalteten Lösung erhält man 3 g eines gelblichen Niederschlages, der mit Äthanol angerieben wird (zersetzlich). Man nimmt in 90 ml 10proz. NaOH auf, erhitzt zum Sieden, filtriert und fällt mit HCl. Ausb. 2,5 g; aus DMF/H₂O orangefelbe Plättchen, Schmp. über 340°.

$C_{18}H_{10}N_6O$. Ber. N 25,76. Gef. N 25,67.

5. *1-Brom-2-dicyanmethylen-5-oxo-4,4-diphenylpyrrolidin-3-carbonitril (10)*

Man löst 1 g **1** in 8 ml 2*n*-NaOH und fügt unter Eiskühlung 0,25 ml Brom hinzu. Der schmierige Niederschlag (0,5 g = 40% d. Th.) wird mit Eisessig angerieben und dann umkristallisiert. Farblose Balken, Schmp. 270° (u. Zers.).

$C_{20}H_{11}BrN_4O$. Ber. Br 19,82. Gef. Br 19,56.