

Zur Reaktivität des neuen Codimeren aus Malonitril und Cyanessigester bzw. dimeren Cyanessigester gegenüber Benzilen

Synthesen mit Nitrilen, 52. Mitt.

Burkhard Thierriecher und Hans Junek*

Institut für Organische Chemie, Abteilung für Organische Chemie I,
Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 29. August 1978. Angenommen 13. September 1978)

Syntheses With Nitriles, LII.: Reactivity of the New Codimer From Malononitrile and Cyanoacetate and Dimer Cyanoacetate, Resp. With Benzils

Condensation of benzils with 3-amino-2,4-dicyano-crotonic-ester (**2a, b**) and dimer cyanoacetate (**2c, d**) resp. leads to 4,5-diaryl-3-pyrroline-2-ylidene-cyanoacetates **3a—m**. It can be shown by ¹³C-spectroscopy that in the monosubstituted benzil **1c** the carbonyl function adjacent to the unsubstituted phenyl reacts with the methylene group of **2a** or **b**. With aqueous alkaline the pyrrolines **3** rearrange to pyrrolidinones **4a—i**. ¹H-NMR-CIDNP experiments support the assumption of a partial radical character of this rearrangement.

(*Keywords: Benzils; ¹H-NMR-CIDNP; Malononitrile-cyanoacetate-codimer; Pyrrolidinones; Rearrangement*)

Einleitung

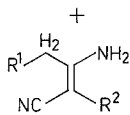
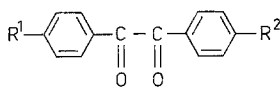
Bereits 1961 untersuchten *Anderson, Bell* und *Duncan*¹ die Kondensationsreaktion von Benzil mit Malodinitril und postulierten die Bildung einer Verbindung, die aus einem intermediär gebildeten Dimeren des Malodinitrils und Benzil durch H₂O-Abspaltung entstanden sein sollte. Es konnte später gezeigt werden, daß diese Annahme falsch war². Bei der direkten Umsetzung von Benzil und dimerem Malonitril (**2e**) entsteht ein Produkt, dem die Struktur eines 2-Amino-4-benzoyl-4-phenyl-1,3-butadien-1,1,3-tricarbonitril zugeordnet wurde, wobei von *Ducker* und *Gunter*³ bereits die Ansicht vertreten wurde, daß dafür eine ringgeschlossene Form anzunehmen sei.

Das von uns kürzlich vorgestellte neue Codimere aus Malodinitril und Cyanessigester⁴ — der 3-Amino-2,4-dicyano-crotonsäureester (**2a, b**) — bietet sich für die Reaktion mit Benzilen (**1**) ebenfalls an. In der vorliegenden Arbeit werden ferner die Umsetzungen der „dimeren Cyanessigester“, des 2-Amino-1-cyano-glutaconsäuremethylesters (**2c**) bzw. -ethylesters (**2d**) mit Benzilen (**1**) beschrieben. Als Ergänzung zu den bereits durchgeführten Umsetzungen des dimeren Malonitrils (**2e**)² wird noch das Anisil (**1d**) eingesetzt.

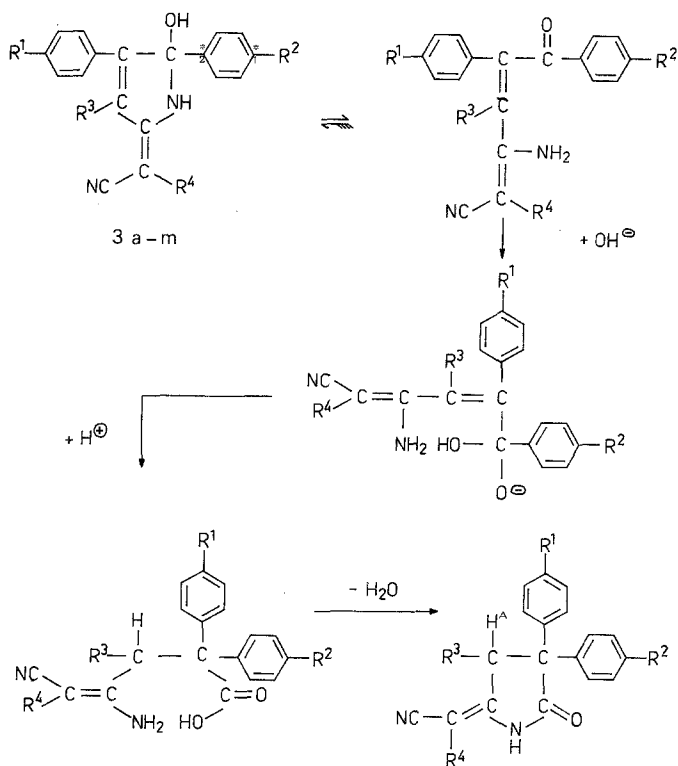
Ergebnisse und Diskussion

Setzt man **2a, b** bzw. **2c, d** mit **1a—e** in den den jeweiligen Esterresten entsprechenden Alkoholen unter basischer Katalyse um, so erhält man gelb bis rot gefärbte Verbindungen. Die ¹H-NMR-Daten zeigen eindeutig, daß die Produkte **3a—m** in der Pyrrolform vorliegen. Neben der OCH₃-Gruppe des Esterrestes bei 3,7 ppm und dem Aromatensignal bei 7,1—7,8 ppm findet man noch zwei weitere scharfe Peaks bei 7,85 ppm und 9,75 ppm. Die Integration des Spektrums zeigt, daß jedes dieser beiden Signale je einem Proton entspricht. Das Signal bei 7,85 ppm ist laut D-Austausch einer OH-Gruppe zuzuordnen, das Singulett bei 9,75 ppm entspricht dem Proton der NH-Gruppe. Im IR-Spektrum findet man bei 3370 und 3310 cm⁻¹ die NH-Bande, bei 2220 die Nitrilfunktion und bei 1695 cm⁻¹ die Carbonylbande der Esterfunktion.

Bei der Umsetzung von **2a, b** mit dem 4-*N*-Dimethylaminobenzil (**1e**), einem mono-*p*-substituierten Vertreter ergibt sich die Frage, über welche der beiden Carbonylgruppen des Benzils der Ringschluß zustande kommt, bzw. welche mit der aktiven Methylenfunktion des Codimeren **2a, b** reagiert. Durch ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte dieses Problem gelöst werden: Eine Gegenüberstellung der δ -Werte der beiden mit *C¹ bzw. *C² bezeichneten Ring-



- 1 a** $R^1 = R^2 = \text{H}$
b $R^1 = R^2 = \text{Cl}$
c $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$
d $R^1 = R^2 = \text{OCH}_3$
e $R^1 = R^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$
- 2 a** $R^1 = \text{CN}, R^2 = \text{COOCH}_3$
b $R^1 = \text{CN}, R^2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$
c $R^1 = R^2 = \text{COOCH}_3$
d $R^1 = R^2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$
e $R^1 = R^2 = \text{CN}$



- 3 a** $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{COOCH}_3$
b $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{COOC}_2\text{H}_5$
c $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = R^4 = \text{COOCH}_3$
d $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = R^4 = \text{COOC}_2\text{H}_5$
e $R^1 = R^2 = \text{Cl}$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{COOCH}_3$
f $R^1 = R^2 = \text{Cl}$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{COOC}_2\text{H}_5$
g $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{COOCH}_3$
h $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{COOC}_2\text{H}_5$
i $R^1 = R^2 = \text{OCH}_3$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{COOCH}_3$
j $R^1 = R^2 = \text{OCH}_3$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{COOC}_2\text{H}_5$
k $R^1 = R^2 = \text{OCH}_3$, $R^3 = R^4 = \text{CN}$
l $R^1 = R^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{COOCH}_3$
m $R^1 = R^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{COOC}_2\text{H}_5$
- 4 a** $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{COOCH}_3$
b $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{COOC}_2\text{H}_5$
c $R^1 = R^2 = \text{Cl}$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{COOCH}_3$
d $R^1 = R^2 = \text{Cl}$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{COOC}_2\text{H}_5$
e $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{COOCH}_3$
f $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{COOC}_2\text{H}_5$
g $R^1 = R^2 = \text{OCH}_3$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{COOCH}_3$
h $R^1 = R^2 = \text{OCH}_3$, $R^3 = \text{CN}$, $R^4 = \text{COOC}_2\text{H}_5$
i $R^1 = R^2 = \text{OCH}_3$, $R^3 = R^4 = \text{CN}$

C-Atome von **1c** und des Kondensationsproduktes **3g, h** aus 4-*N*-Dimethylaminobenzil (**1c**) und dem Codimeren **2a, b** zeigt im Falle des *C¹ eine Verschiebung von 153,5 ppm (Benzil) nach 149,8 ppm zu höherem Feld und für *C² eine Verschiebung 120,4 ppm nach 122,7 ppm zu tieferem Feld. Diese Verschiebungen werden durch eine Änderung der Elektronendichte durch die Auflösung einer Doppelbindung ausgelöst, wie dies bei der Reaktion zwischen C=O- und NH₂-Gruppe der Fall ist. Daraus folgt auch, daß die aktive Methylengruppe des 3-Amino-2,4-dicyano-crotonsäureesters (**2a, b**) mit jener Carbonylfunktion des 4-*N*-Dimethylaminobenzils (**1c**), die dem unsubstituierten Phenylrest benachbart ist, die Kondensationsreaktion eingeht.

Ein Vergleich der Reaktivitäten des Codimeren **2a, b** bzw. der dimeren Cyanessigester **2c, d** zeigt eindeutig höhere Reaktionsbereitschaft der 3-Amino-2,4-dicyano-crotonsäureester (**2a, b**). **2c** und **d** reagieren in befriedigender Ausbeute nur mit Benzil (**1a**), mit den substituierten Benzilen **1b—e** sind keine Umsetzungen erreicht worden.

Junek et al.⁵ stellten bei den Kondensationsprodukten aus dimerem Malonitril **2e** und Benzil (**1a**) bzw. *p,p'*-Dichlorbenzil (**1b**) eine große Empfindlichkeit gegenüber wäßrigen Alkalien fest, dabei erfahren die Produkte eine Umlagerung zu Pyrrolidinonen. Wir untersuchten daher das entsprechende Verhalten der Verbindungen **3a—m**. **3c, d** und **1, m** sind dieser Umlagerung allerdings nicht zugänglich.

Erwärmt man **3** in 2-*N*-NaOH oder besser in verdünnter Natriumalkohollösung, so entstehen allmählich klare Lösungen, welche nach dem Ansäuern die Verbindungen **4a—i** liefern.

Die IR-Spektren der erhaltenen Verbindungen zeigen neben dem NH-Signal bei etwa 3300 cm⁻¹, der CN-Bande bei etwa 2200 cm⁻¹ und der Estercarbonylschwingung bei 1695—1725 cm⁻¹ eine weitere Carbonylfrequenz bei 1760—1770 cm⁻¹. Diese Bande weist auf die Bildung eines Pyrrolidinons durch 1,2-Arylverschiebung und anschließende Cyclisierung hin.

Junek⁵ postuliert für die Umlagerungsreaktion an den Kondensationsprodukten aus dimeren Malodinitril **2e** mit den Benzilen **1a, b** eine anionotrope 1,2-Arylverschiebung mit nachfolgender Cyclisierung. Ein solcher Mechanismus läßt sich auch für die Umlagerung von **3** formulieren, er kann allerdings formelmäßig nur aus der offenkettigen Gleichgewichtsform A heraus angeschrieben werden. Die Umlagerung beginnt mit einem Angriff des Hydroxylions auf die Carbonylgruppe. Durch den elektronenabziehenden Effekt der Nitrilgruppen einerseits und die Ablösung des einen Phenylrestes vom elektronenreichen Ausgangspunkt andererseits kommt es zur 1,2-Arylverschiebung. Unter Aufnahme eines Protons und unter Wasserabspaltung cyclisiert das Produkt dann unter Entstehung von **4a—i**.

Dieser Mechanismus für die Umlagerung hat rein ionischen Charakter. Wie jedoch auf Grund von ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen nach der CIDNP-Methode⁶ gezeigt werden kann,

weist die Umlagerung auch einen radikalischen Anteil auf. So beobachtet man sowohl neben dem bei tiefem wie auch dem bei höherem Feld liegenden Dublett des *p*-substituierten Aromaten von **3e** das Auftreten von Emissionssignalen, die geringfügig zu tieferem Feld verschoben sind, so daß nur die 1. und 3. Linie sichtbar sind. Entsprechend der *Kapteinschen* Vorzeichenregel würde dies bedeuten, daß das entstehende Radikalpaar unter Voraussetzung einer cage-Reaktion im Singulettzustand reagiert.

Die Auswertung der durchwegs in *d*⁶-*DMSO* aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **4a—i** zeigt, daß kein Signal für das Proton H^A am Ringkohlenstoff **3** aufscheint, für das eine Lage zwischen 5 und 6 ppm zu erwarten wäre. Alle anderen Protonen können dagegen nachgewiesen werden. Verwendet man nun als Lösungsmittel Deuterioacetone anstelle von *DMSO*, so sieht man bei 35 °C im ¹H-NMR-Spektrum ein scharfes Signal bei 5,6 ppm, das eindeutig H^A zugeordnet werden kann. Steigert man die Meßtemperatur auf über 40 °C, so nimmt die Intensität dieses Singulett kontinuierlich ab. Dieser Befund kann durch eine intramolekulare Wanderung des Protons im Sinne einer 1,3-sigmatropen Reaktion, die sowohl von der Temperatur als auch von der Polarität des Lösungsmittels stark beeinflusst wird, erklärt werden.

Prof. Dr. *H. Sterk*, Spektroskopische Abteilung, sei für die ¹³C-Spektren und die Durchführung der CIDNP-Versuche gedankt.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte mit einem Büchi-Apparat nach Dr. *Tottoli* bestimmt, sind unkorrigiert. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian-A 60 A aufgenommen, für die IR-Spektren stand ein Perkin-Elmer 421 zur Verfügung. Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt in δ -Einheiten gegen *TMS* als inneren Standard.

(*3-Cyano-5-hydroxy-4,5-diaryl-3-pyrrolin-2-yliden*)-cyanessigsäureester
(**3a, b, e, f, g, h, i, j, l, m**)

6,5 mmol 3-Amino-2,4-dicyano-crotonsäuremethylester bzw. -ethylester (**2a, b**) und 11 mmol des jeweiligen Benzils **1a—e** werden in 5—20 ml *MeOH* bzw. *EtOH* unter Zusatz von 3 Tropfen Piperidin 5 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dreistündigem Stehenlassen wird rasch abgesaugt. Spektroskopische Daten siehe Tab. 1.

(*4,5-Diphenyl-3-methoxycarbonyl-5-hydroxy-3-pyrrolin-2-yliden*)-cyanessigsäuremethylesters (**3c**) bzw. (*4,5-Diphenyl-3-ethoxycarbonyl-5-hydroxy-3-pyrrolin-2-yliden*)-cyanessigsäureethylesters (**3d**)

6,5 mmol dimerer Cyanessigsäuremethyl- bzw. -ethylester **2c, d** und 11 mmol Benzil (**1a**) werden in 5—10 ml *MeOH* bzw. *EtOH* unter Zusatz von

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **3a**—**m**

| Verb. | IR (KBr) (cm ⁻¹) | Lösungs- mittel | ¹ H-NMR (ppm) |
|-----------|------------------------------------|----------------------------|--|
| 3a | 3370, 3310 2220, 1695 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 3,67 (s, 3 H); 7,08—7,80 (m, 10 H); 7,85 (s, 1 H); 9,75 (s, 1 H) |
| 3b | 3320, 2205, 1685 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 1,20 (t, 3 H); 4,15 (q, 2 H); 7,10—7,75 (m, 10 H); 7,82 (s, 1 H); 9,75 (s, 1 H) |
| 3c | 3330, 3300, 2215, 1730, 1675 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 3,67 (s, 3 H); 3,75 (s, 3 H); 7,22 (s, 10 H); 7,70 (s, 1 H); 9,60 (s, 1 H) |
| 3d | 3300, 2290, 2215, 1725, 1675 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 1,22 (t, 6 H); 4,15 (q, 4 H); 7,21 (s, 10 H); 7,67 (s, 1 H); 9,58 (s, 1 H) |
| 3e | 3340, 3290, 2205, 1695 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 3,70 (s, 3 H); 7,20—7,78 (m, 8 H); 7,95 (s, 1 H); 9,85 (s, 1 H) |
| 3f | 3340, 3290, 2215, 1695 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 1,20 (t, 3 H); 4,15 (q, 2 H); 7,22—7,80 (m, 8 H); 7,92 (s, 1 H); 9,70 (s, 1 H) |
| 3g | 3360, 3300, 2220, 1695 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 2,78 (s, 6 H); 3,65 (s, 3 H); 6,35—7,65 (m, 10 H); 9,50 (s, 1 H) |
| 3h | 3330, 2215, 1685 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 1,23 (t, 3 H); 2,81 (s, 6 H); 4,15 (q, 2 H); 6,35—7,80 (m, 10 H); 9,45 (s, 1 H) |
| 3i | 3300, 2210, 1685 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 3,62 (s, 6 H); 3,72 (s, 3 H); 6,62—7,75 (m, 8 H); 7,90 (s, 1 H); 9,45 (s, 1 H) |
| 3j | 3350, 3300, 2215, 1685 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 1,22 (t, 3 H); 3,69 (d, 6 H); 4,12 (q, 2 H); 6,65—7,75 (m, 8 H); 7,91 (s, 1 H); 9,45 (s, 1 H) |
| 3k | 3390, 3260, 2220, 1590 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 3,63 (s, 3 H); 3,70 (s, 3 H); 6,65—7,73 (m, 8 H); 7,89 (s, 1 H); 10,62 (s, 1 H) |
| 3l | 3350, 2900, 2220, 1680 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 2,82 (s, 6 H); 3,00 (s, 6 H); 3,62 (s, 3 H); 6,42—8,00 (m, 10 H) |
| 3m | 3300, 2920, 2220, 2200, 1675 | Pyridin | 0,45 (t, 3 H); 2,05 (d, 12 H); 3,45 (q, 2 H); 5,75—7,75 (m, 10 H) |

3 Tropfen Piperidin 5 min zum Sieden erhitzt. Nach längerem Stehenlassen wird abgesaugt. Spektroskopische Daten siehe Tab. 1.

4,5-Bis-(4-methoxyphenyl)-2-dicyanmethylen-5-hydroxy-3-pyrrolin-3-carbonitril
(**3k**)

1,0 g (3,7 mmol) Anisil (**1d**) und 0,8 g (6,1 mmol) dimeres Malodinitril **2e** werden in 10 ml *MeOH* unter Zusatz von 3 Tropfen Piperidin 5 min zum Sieden erhitzt. Spektroskopische Daten siehe Tab. 1.

Tabelle 2. *Spektroskopische Daten der Verbindungen 4a—i*

| Verb. | IR (KBr) (cm^{-1}) | Lösungs- mittel | $^1\text{H-NMR}$ (ppm) |
|-----------|---|----------------------------|---|
| 4a | 3310, 2960 2910, 2220, 1765, 1710 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 3,57 (s, 3 H); 7,15 (s, 11 H) |
| 4b | 3270, 2900, 2220, 1765, 1695 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 1,22 (t, 3 H); 4,10 (q, 2 H); 7,20 (s, 11 H) |
| 4c | 3300, 2200, 1765, 1710 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 3,50 (s, 3 H); 6,10 (s, 1 H); 7,15 (q, 8 H) |
| 4d | 3260, 2920, 2220, 1760, 1695 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 1,17 (t, 3 H); 4,00 (q, 2 H); 7,18 (q, 8 H); 8,61 (s, 1 H); 9,52 (s, 1 H) |
| 4e | 3400, 3300, 2200, 1770, 1725 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 3,02 (s, 6 H); 3,50 (s, 3 H); 5,75 (s, 1 H); 7,20 (q, 9 H); 9,91 (s, 1 H) |
| 4f | 3300, 2980, 2200, 1765, 1725 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 1,15 (t, 3 H); 3,10 (s, 6 H); 3,95 (q, 2 H); 7,00—7,35 (m, 10 H); 10,00 (s, 1 H) |
| 4g | 3280, 2960, 2220, 1765, 1710 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 3,55 (s, 3 H); 3,70 (s, 6 H); 6,90 (q, 9 H) |
| 4h | 3280, 2940, 2220, 1765, 1700 | <i>DMSO-d</i> ₆ | 1,20 (s, 3 H); 3,68 (s, 6 H); 4,10 (q, 2 H); 6,92 (q, 9 H) |
| 4i | 3500, 2240, 2220, 2170, 1770 | Aceton | 3,20 (s, 6 H); 6,10—6,85 (m, 9 H) |

2-Cyano-(3-cyano-4,4-diaryl-5-oxo)-pyrrolidin-2-yliden-acrylsäureester (4a—h)

1,0 g der Verbindungen **3a, b, e, f, g, h, i, j** werden in 10 ml 2*N*-NaOH bzw. verdünnter Natriumalkoholatlösung durch Erhitzen gelöst. Dann wird mit H₂O verdünnt und mit HCl angesäuert. Die amorphen Niederschläge werden abgesaugt. Spektroskopische Daten siehe Tab. 2.

2-Dicyanmethylen-4,4-di-p-methoxyphenyl-5-oxo-pyrrolidin-3-carbonitril (4i)

0,8 g (2,1 mmol) 4,5-Bis-(4-methoxyphenyl)-2-dicyanmethylen-5-hydroxy-3-pyrrolin-3-carbonitril (**3k**) werden durch Erhitzen in 8 ml 2*N*-NaOH gelöst, nach dem Abkühlen wird angesäuert und der amorphe Niederschlag abgesaugt. Spektroskopische Daten siehe Tab. 2.

In Tab. 3 sind die systematischen Namen der Verbindungen **3a—m** und **4a—i** angeführt.

Tabelle 3. *Systematische Namen, Ausbeute (% d. Th.) und Schmelzpunkte der Verbindungen 3a—m und 4a—i**

| | |
|---------------|---|
| 3 a, b | (3-Cyano-5-hydroxy-4,5-diphenyl-3-pyrrolin-2-yliden)-cyanessigsäuremethyl- bzw. -ethylester; 3 a : 76%, 250° (Dioxan); 3 b , 75%, 219° (<i>BuOH</i>). |
| 3 c | (4,5-Diphenyl-3-methoxycarbonyl-5-hydroxy-3-pyrrolin-2-yliden)-cyanessigsäuremethylester; 70%, 217° (<i>MeOH</i>). |
| 3 d | (4,5-Diphenyl-3-ethoxycarbonyl-5-hydroxy-3-pyrrolin-2-yliden)-cyanessigsäureethylester; 56%, 210° (Benzol). |
| 3 e, f | (4,5-Bis-p-chlorphenyl-3-cyano-5-hydroxy-3-pyrrolin-2-yliden)-cyanessigsäuremethyl- bzw. -ethylester; 3 e : 61%, 230° (Dioxan/ H_2O); 3 f : 64%, 260° (Dioxan). |
| 3 g, h | (3-Cyano-5-p-dimethylaminophenyl-5-hydroxy-4-phenyl-3-pyrrolin-2-yliden)-cyanessigsäuremethyl- bzw. -ethylester; 3 g : 100%, 215° (<i>MeOH</i>); 3 h : 61%, 217° (<i>EtOH</i>). |
| 3 i, j | (4,5-Bis-p-methoxyphenyl-3-cyano-5-hydroxy-3-pyrrolin-2-yliden)-cyanessigsäuremethyl- bzw. -ethylester; 3 i : 78%, 219° (Dioxan/ H_2O); 3 j : 94%, 240° (Dioxan). |
| 3 k | 4,5-Bis-(p-methoxyphenyl)-2-dicyanmethylen-5-hydroxy-3-pyrrolin-3-carbonitril; 70%, 214° (<i>MeOH</i>). |
| 3 l, m | (4,5-Bis-p-dimethylaminophenyl-3-cyano-5-hydroxy-3-pyrrolin-2-yliden)-cyanessigsäuremethyl- bzw. -ethylester; 3 l : 72%, 193° (<i>MeOH</i>); 3 m : 60%, 181° (Dioxan/ H_2O). |
| 4 a, b | 2-Cyano-(3-cyano-4,4-diphenyl-5-oxo)-pyrrolidin-2-yliden-acrylsäuremethyl- bzw. -ethylester; 4 a : 72%, 225°; 4 b : 90%, 227°. |
| 4 c, d | 2-Cyano-(3-cyano-4,4-di-p-chlorphenyl-5-oxo)-pyrrolidin-2-yliden-acrylsäuremethyl- bzw. -ethylester; 4 c : 52%, 176°; 4 d : 45%, 201°. |
| 4 e, f | 2-Cyano-(3-cyano-4-p-dimethylaminophenyl-5-oxo-4-phenyl)-pyrrolidin-2-yliden-acrylsäuremethyl- bzw. -ethylester; 4 e : 89%, 154°; 4 f : 40%, 128°. |
| 4 g, h | 2-Cyano-(3-cyano-4,4-di-p-methoxyphenyl-5-oxo)-pyrrolidin-2-yliden-acrylsäuremethyl- bzw. -ethylester; 4 g : 92%, 112°; 4 h : 87%, 104°. |
| 4 i | 2-Dicyanmethylen-4,4-di-p-methoxyphenyl-5-oxo-pyrrolidin-3-carbonitril; 63%, 129°. |

* Die Elementaranalyse stützte in allen Fällen die angegebene Struktur; **4 a—i** wurden aus Eisessig bzw. Eisessig/ H_2O umkristallisiert.

Literatur

- ¹ *D. M. W. Anderson, F. Bell und I. L. Duncan*, J. chem. Soc. (London) **1961**, 4705.
- ² *H. Junek, B. Hornischer und H. Hamböck*, Mh. Chem. **100**, 503 (1969).
- ³ *J. W. Ducker und M. G. Gunter*, Austral. J. Chem. **1974**, 2235.
- ⁴ *H. Junek, P. Wibmer und B. Thierrichter*, Synth. **1977** (8), 560.
- ⁵ *H. Junek, H. Hamböck und B. Hornischer*, Mh. Chem. **100**, 699 (1969).
- ⁶ *C. Richard und P. Granger*, NMR-Basic-Principles and Progress, Vol. 8. New York: Springer. 1974.