

UEBER EINE ALKYLIERENDE RETRO-THORPE-REAKTION ¹⁾

Reinhard Helmers und Wolfgang Kaiser
Chemiezentrum der Universität Lund/Schweden

(Received in Germany 14 July 1971; received in UK for publication 13 September 1971)

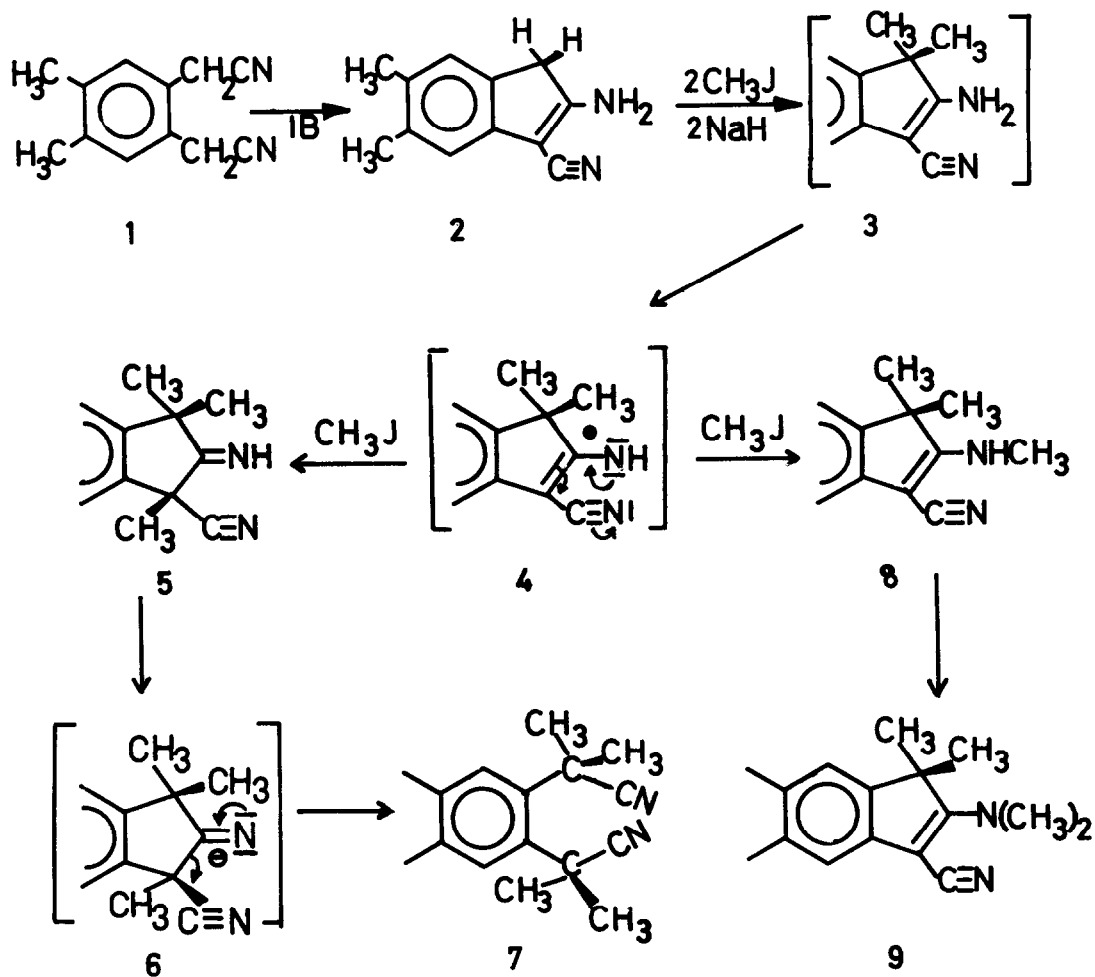
Die THORPE-ZIEGLER-Dinitril-Cyclisierung wird als praktisch irreversibel angesehen ²⁾. Im Rahmen von Versuchen, Produkte dieser Reaktion - wie z.B. 2 - durch Alkylierung in N,N-Dialkyl-cyanenamine zu überführen, wurden bei Anwendung von jeweils vier Äquivalenten Methyljodid und Natriumhydrid in Dimethylsulfoxyd das erwartete 3-Cyano-2-dimethylamino-1,1,5,6-tetramethyl-inden 9 und das isomere α, α' -Tetramethyl-(4,5-dimethyl)-benzol-1,2-bis-acetonitril 7 erhalten. Bei Umsetzung mit jeweils nur 3 Äquivalenten konnten die Zwischenprodukte 8 und 5 (dieses als Cyanoketon) erfaßt werden.

Die isolierten Produkte machen den unten skizzierten Reaktionsablauf wahrscheinlich. Die Alkylierung des 2-Amino-inden 2 führt zunächst zur C-alkylierten Verbindung 3, die mit weiterer Base das mesomere Anion 4 bildet, dessen Reaktivität entscheidend ist für den folgenden Verlauf: die N-Alkylierung legt den Reaktionsweg über 8 nach 9 fest, wogegen die C-Alkylierung über 5 mit weiterer Base das wegen starker Ringspannung und mangelnder Mesomerie-Stabilisierung labile Anion 6 ergibt, das in das durch Ringöffnung gebildete, mesomeriestabilisierte Benzylcyanid-Anion ausweicht, dessen Reaktion mit Methyljodid die Bildung von 7 erklärt. Erwähnenswert ist, daß es uns mit der im Benzolring unsubstituierten, 2 entsprechenden Verbindung bisher nicht gelang, die 7 entsprechende, geöffnete Verbindung zu isolieren. Es erscheint sinnvoll, den Lösungsmiteleinfluß auf diese Alkylierungsreaktion zu untersuchen.

Im Gegensatz zu α, α' -o-Phenylen-diisobutyraldehyd, dem Zwischenprodukt zur Synthese des o.tert. Butylbenzol ³⁾, in welchem das π -Elektronensystem des Benzols durch sterische Interaktion gestört ist, zeigt das UV-Spektrum des Dinitrils 7 keine wesentliche Abweichung vom normalen Spektrum des Dinitrils 1.

Weitere Einzelheiten dieser Reaktion sind Gegenstand einer umfassenderen Veröffentlichung ⁴⁾. Für die aufgeführten Verbindungen liegen Analysen vor.

Verb.	Fp °C	UV (A) nm	NMR(CDCl ₃) δ ppm	JR(KBr) C N cm ⁻¹
1 5)	90°	267; 273; 276 ε=320	2,22s; 3,63s u. 7,20s 6:4:2	2244
2 4)	213-230° zers.	—	—	2190
5 Keton	118°	—	1,35s; 1,40s; 1,70s; 2,30s; 7,10s; u. 7,25s 3:3:3:6:1:1	2230 (1765, C=O)
7	146-148°	268; 272; 276 ε=475	1,80s; 2,55s; 7,20 ^s u. 6:3:1	2230
9	223-225°	—	1,45s; 2,22s; 3,30s; 6,80s; u. 6,90s; 6:6:6: 1:1	2180



LITERATUR

- 1) 2-Amino-indene und deren Heterologe, 4.Mitt., 3.Mitt. Angew.Chem. im Druck
- 2) E.C.Taylor u. A McKillop, The Chemistry of Cyclic Enaminonitrils and o-Aminonitrils, in Advances in Org.Chemistry, Bd.7., Interscience Publishers, N.York, London (1970), S.3 .
- 3) A.W.Burgstahler u. M.O. Abdel-Rahman, J.Amer.chem.Soc. 85, 173 (1963).
- 4) Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 5) R.Helmers, J.prakt.Chem. im Druck (1971) .