

Schema A

Bei den Enolkation-Equivalenten ist die Situation ungünstiger.<sup>11</sup> Hier erwies sich das von uns seinerzeit<sup>12</sup> eingeführte 2-(*N*-Methylanilino)-acrylnitril **2**, dessen Darstellung<sup>12,13</sup> wir weiter verbessert haben (s. experimenteller Teil), als recht effektiv.<sup>14</sup>

Mit einer Vielzahl von Nucleophilen reagiert **2** bereitwillig unter Michael-Addition zu deprotonierten Aminonitrilen, die anschließend alkyliert und zu den entsprechenden Ketonen hydrolysiert werden können.

Es war somit reizvoll, durch Kupplung der beiden Reagentien **1** und **2**, anschließender Alkylierung der Addukte **3** und Hydrolyse der Aminonitrile **4** in einer „Eintopfreaktion“ 1,5-Dicarbonyl-Verbindungen vom Typ **5** oder **6** aufzubauen (Schema B). Besonders attraktiv ist dieser Weg, weil er vor allem in Bezug auf den Rest R<sup>2</sup> sehr variabel ist.

Schon erste Versuche ließen das synthetische Potential der Reaktion erahnen.<sup>12</sup> So reagierte das aus 1-(*N*-Methylanilino)-1-phenylpropen und *n*-Butyllithium/*N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) zugängliche Anion **1** (R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) glatt mit **2** unter Bildung der Addukte **3**, denn nach Alkylierung und Hydrolyse ließen sich die 1,5-Diketone **5a** und **5b** in guten Ausbeuten gewinnen.<sup>12</sup> Die Addition bei -78°C ist nach wenigen Minuten beendet und an dem Farbumschlag von schwarzrot nach gelb erkennbar. Nach Zugabe von Methyljodid und anschließender Aufarbeitung sind im Rohprodukt <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch die für **2** typischen Signale im Vinyl-Bereich nicht mehr auffindbar. Auch Signale für das durch Methylierung von **1** entstehende homologe Enamin<sup>9</sup> sind nicht vorhanden.

### 1,5-Dicarbonyl-Verbindungen durch Michael-Addition deprotonierter Enamine und Allylamine an 2-(*N*-Methylanilino)-acrylnitril

Hubertus Ahlbrecht,\* Manfred Dietz,<sup>1</sup> Lothar Weber<sup>2</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Gießen, Institut für Organische Chemie, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen, West Germany

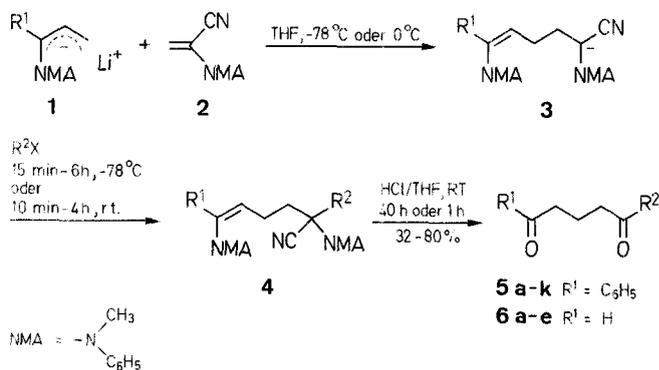
#### 1,5-Dicarbonyl Compounds via Michael-Addition of Deprotonated Enamines and Allylamines to 2-(*N*-Methylanilino) acrylonitrile

A new method for the synthesis of the title compounds by a one-pot, three component, coupling reaction is described. It consists of the reaction of a homoenolate anion and an enol cation equivalent with subsequent alkylation of an acyl-anion equivalent. Hence the methodology of Umpolung is used in a threefold manner within the reaction sequence.

1,5-Dicarbonyl-Verbindungen sind wertvolle Zwischenstufen bei Heterocyclen-Synthesen oder der Darstellung von Cyclohexenonen. Überlicherweise werden sie der „natürlichen“ Reaktivität folgend aus Enolaten und 2,3-ungesättigten Carbonyl-Verbindungen gewonnen (die klassische Michael-Addition, Weg A in Schema A). Hierbei werden häufig unerwünschte Folgereaktionen beobachtet (Mehrfachaddition, Polymerisation, Cyclisierung), die es erforderlich machen, die Edukte in maskiertem Zustand einzusetzen.<sup>3-6</sup>

Daher kann der an sich umständlichere Weg über umgepolte<sup>7</sup> Reagentien, also die Umsetzung eines Enolkations mit einem Homoenolat, in diesem Falle durchaus konkurrenzfähig sein (doppelt umgepolte Michael-Addition, Weg B in Schema A).

Homoenolat-Equivalente stehen heute in reichem Maße zur Verfügung,<sup>8</sup> darunter auch die von uns schon vor längerer<sup>9</sup> Zeit vorgeschlagenen 1-Aminoallylanionen vom Typ **1**, die durch Deprotonierung von Enaminen oder Allylaminen zugänglich sind.<sup>10</sup>



Schema B

Die rasche und quantitative Bildung von **3** hat uns veranlaßt, an dieser Verbindung eine Reaktivitätsstudie durchzuführen, um die Grenzen der Umsetzbarkeit eines *N*-Methylanilonnitril-Anions gegenüber Alkylierungsmitteln abnehmender Reaktivität zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung<sup>2</sup> finden sich in Tabelle 1.

Wie ersichtlich, verläuft die Alkylierung mit primären Iodiden (Nr. 3,5) und auch Bromiden (Nr. 2, 4, 6, 7) problemlos, selbst bei Verzweigung am 2-ständigen Kohlenstoff-Atom (Nr. 11). Mit Chloriden konnte dagegen keine Umsetzung erreicht wer-

**Tabelle 1.** 1,5-Dicarbonyl-Verbindungen aus 1-Aminoallylanionen **1**, 2-(*N*-Methylanilino)-acrylnitril **2** und Alkylhalogeniden

An- Satz Nr.	R <sup>2</sup> X	Alkylierungs- bedingungen Zeit/ Temp. (°C)	Pro- dukt	Aus- beute (%)	Sdp. (°C)/ Torr <sup>a</sup> oder Schmp. (°C)	Summen- formel <sup>b</sup> bzw. Lit. Sdp. (°C)/Torr od. Lit. Schmp. (°C)
1	CH <sub>3</sub> I	15 min/ -78	<b>5a</b>	74	120/ 0.001 63	65 <sup>17</sup>
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br	15 min/ -78	<b>5b</b>	66	56	56 <sup>12</sup>
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	2 h/-78	<b>5c</b>	70	140/ 0.001 58	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (204.3)
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	2 h/-78	<b>5c</b>	49	-	-
5	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	4 h/-78	<b>5d</b>	60	140/ 0.001 51	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (218.3)
6	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	4 h/-78	<b>5d</b>	50	-	-
7	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	4 h/-78	<b>5e</b>	70	150/ 0.002 50	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (232.3)
8	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	4 h/-78	<b>5e</b>	-	-	-
9	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br	2 h/-78	<b>5f</b>	65	140/ 0.001 48	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (260.4)
10	Allyl- bromid	6 h/-78	<b>5g<sup>c</sup></b>	70	145/ 0.001 43	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (216.3)
11	<i>s</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	4 h/-78	<b>5h</b>	68	140/ 0.001 35	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (232.3)
12	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	6 h/-78	<b>5i</b>	80	137/ 0.002 34	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (218.3)
13	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	6 h/-78	<b>5i</b>	48	-	-
14	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl	6 h/-78	<b>5i</b>	-	-	-
15	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Br	2 h/-78	<b>5j</b>	32	60	- <sup>d</sup>
16	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	6 h/-78	<b>5k</b>	-	-	-
17	CH <sub>3</sub> I	10 min/RT	<b>6a</b>	44	75/45	65/0.1 <sup>20</sup>
18	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	30 min/RT	<b>6b</b>	58	75/40	keine Angaben in Lit. <sup>5</sup>
19	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	2 h/RT	<b>6c</b>	55	80/12	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (156.2)
20	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> I	4 h/RT	<b>6d</b>	45	38	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (212.3)
21	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br	30 min/RT	<b>6e</b>	32	70/0.01	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (190.2) <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Temperatur des Kugelrohrfens, nach Angaben der Hersteller etwa 20 °C über der Siedetemperatur.

<sup>b</sup> Die Microanalysen stimmen mit den berechneten Werten gut überein: C ± 0.39, H ± 0.19. Ausnahme **5g**: C - 0.58.

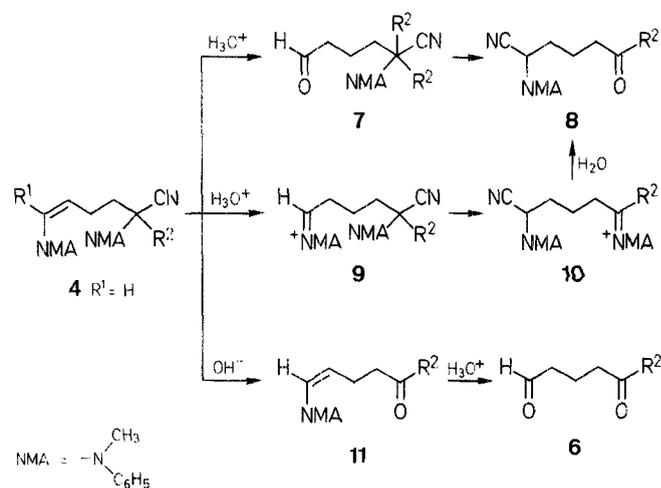
<sup>c</sup> Umgelagertes Produkt.

<sup>d</sup> Nur spektroskopisch charakterisiert, da bei der Destillation teilweise Zersetzung auftritt.

den (Nr. 8). Allylierung ergibt nach der Hydrolyse durch Wanderung der Doppelbindung des 2,3-Enon (Nr. 10). Sekundäre Iodide (Nr. 12) und - allerdings deutlich schlechter - Bromide (Nr. 13, 15) wirken noch alkylierend. Eine tertiäre Alkyl-Gruppe läßt sich nicht einführen (Nr. 16).

Der Versuch, auf entsprechende Weise die sehr viel schlechter zugänglichen<sup>5</sup> 5-Ketoaldehyde **6** zu gewinnen, offenbarte unerwartete Schwierigkeiten.<sup>1</sup> Zwar verläuft auch in diesem Falle die uns eigentlich interessierende 3-Komponenten-Kupplung von **1**

(R<sup>1</sup> = H<sup>15</sup>) und **2** zu **4** völlig unproblematisch. Aber wie bei der analogen Synthese von 4-Ketoaldehyden<sup>16</sup> bereitet die Spaltung der Ketoaminonitril-Schutzgruppe Schwierigkeiten, da eine große Tendenz zur Bildung des sehr stabilen Aldehydaminonitrils **8** mit freier Keto-Gruppe besteht. Ob dabei der freie 5-Ketoaldehyd **6** durchlaufen wird, oder ob der Cyanid-Transfer auf den ebenfalls denkbaren Zwischenstufen **7** oder **9** erfolgt (Schema C), wurde nicht untersucht.



Schema C

Behandlung der Addukte **4** (R<sup>1</sup> = H) mit Säuren unter den verschiedensten Bedingungen ergab immer die nur spektroskopisch charakterisierten 5-Ketoaminonitrile **8**. Auch die bei der Synthese der 4-Ketoaldehyde verwendete Spaltungsmethode mit heißer Kupfersulfat-Lösung<sup>16</sup> versagte.

Enamine sind alkalistabil. Die Lösung des Problems brachte daher die wegen auftretender Nebenreaktionen<sup>18,19</sup> nur selten verwendete Spaltung der Ketoaminonitril-Gruppe im alkalischen Medium. Bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen lassen sich so die 5-Ketoenamine **11** und aus ihnen mit Säure die freien 5-Ketoaldehyde **6** erhalten.

Wegen der unter diesen Bedingungen leicht eintretenden Cyclisierung zu Cyclohexenonen sind die Ausbeuten allerdings relativ bescheiden. Andererseits sollten auf diesem Wege 2-alkylierte Cyclohexenone besonders bequem zugänglich sein.

#### 1,5-Diketone (**5**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer gerührten Lösung von 1-(*N*-Methylanilino)-1-phenylpropen (2.23 g, 10 mmol) in Tetrahydrofuran (30 ml) wird bei 0 °C eine Lösung von *n*-Butyllithium (11 mmol) in Hexan (7.5 ml) und danach Tetramethylethyldiamin (1.5 ml, 11 mmol) getropft und 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wird auf -78 °C abgekühlt und eine Lösung von 2-(*N*-Methylanilino)-acrylnitril (**2**; 1.58 g, 10 mmol) in Tetrahydrofuran (5 ml) zugegeben. Nach 2 h wird das Alkylhalogenid (11 mmol) zugegetropft und das Reaktionsgemisch noch 15 min-6 h (s. Tabelle 1) bei -78 °C weitergerührt. Danach wird auf Raumtemperatur aufgewärmt, 3 normale Salzsäure (20 ml) zugegeben und 40 h gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Ether (3 × 50 ml) extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und anschließend der Rückstand im Vakuum destilliert.

#### 5-Ketoaldehyde (**6**); allgemeine Arbeitsvorschriften:

Zu einer gerührten Lösung von 3-(*N*-Methylanilino)-1-propen (1.47 g, 10 mmol) in *t*-Butylmethylether (30 ml) wird nach Zusatz von Kalium-*t*-butoxid (1.24 g, 11 mmol) bei -78 °C eine Lösung von *t*-Butyllithium (11 mmol) in Pentan (7.5 ml) getropft. Nach 2 h Rühren wird Tetrahydrofuran (10 ml) und dann bei 0 °C eine Lösung von 2-(*N*-Methylanilino)-acrylnitril (**2**; 1.58 g, 10 mmol) in Tetrahydrofuran (5 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 30 min bei 0 °C gehalten und danach mit dem Alkylhalogenid umgesetzt (s. Tabelle 1). Es wird noch bis zu 2 h bei Raumtemperatur weitergerührt, mit Wasser (20 ml) versetzt, die

Tabelle 2. NMR-Daten der 1,5-Dicarbonyl-Verbindungen 5 und 6

Pro- dukt	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> /TMS <sub>int</sub> ) <sup>a</sup> δ (ppm)	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> /TMS <sub>int</sub> ) <sup>b</sup> δ (ppm)
5a	2.1 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ); 2.23 (s, 3H, COCH <sub>3</sub> ); 2.67 (t, 2H, COCH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 7.1 Hz); 3.13 (t, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 7.3 Hz); 7.66 (m, 3H, H <sub>meta</sub> , H <sub>para</sub> ); 8.13 (m, 2H, H <sub>ortho</sub> ).	18.3 (t, CH <sub>2</sub> ); 29.9 (q, CH <sub>3</sub> ); 37.4, 42.6 (t, COCH <sub>2</sub> ); 128.1, 128.5 (d, C <sub>ortho</sub> , C <sub>meta</sub> ); 133.0 (d, C <sub>para</sub> ); 137.0 (s, C-1); 199.6 (s, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO); 208.1 (s, CO).
5b	2.1 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ); 2.58 (t, 2H, COCH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 6.8 Hz); 2.91 (t, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 6.9 Hz); 3.70 (s, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ); 7.0–8.2 (m, 10H, H <sub>arom</sub> ).	7.8 (q, CH <sub>3</sub> ); 18.3 (t, CH <sub>2</sub> ); 35.9, 37.5, 41.2 (t, COCH <sub>2</sub> ); 128.0, 128.6 (d, C <sub>ortho</sub> , C <sub>meta</sub> ); 133.1 (d, C <sub>para</sub> ); 136.8 (s, C <sub>ipso</sub> ); 199.8 (s, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO); 211.2 (s, CO).
5c	1.08 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , <i>J</i> = 7.5 Hz); 2.4 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ); 2.43 (q, 2H, COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , <i>J</i> = 7.5 Hz); 2.55 (t, 2H, COCH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 7.5 Hz); 3.01 (t, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 6.0 Hz); 7.5 (m, 3H, H <sub>meta</sub> , H <sub>para</sub> ); 7.95 (m, 2H, H <sub>ortho</sub> ).	13.7 (q, CH <sub>3</sub> ); 17.3, 18.3 (t, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ); 37.5, 41.6, 44.6 (t, COCH <sub>2</sub> ); 128.0, 128.6 (d, C <sub>ortho</sub> , C <sub>meta</sub> ); 133.0 (d, C <sub>para</sub> ); 136.9 (s, C <sub>ipso</sub> ); 199.5 (s, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO); 210.4 (s, CO).
5d <sup>c</sup>	0.89 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , <i>J</i> = 7.5 Hz); 1.55 (m, 2H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ); 1.92 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ); 2.37 (m, 4H, COCH <sub>2</sub> ); 2.90 (t, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 7.5 Hz); 7.44 (m, 3H, H <sub>meta</sub> , H <sub>para</sub> ); 7.90 (m, 2H, H <sub>ortho</sub> ).	13.9 (q, CH <sub>3</sub> ); 18.5, 22.4, 26.0 (t, CH <sub>2</sub> ); 37.5, 41.6, 42.4 (t, COCH <sub>2</sub> ); 128.0, 128.6 (d, C <sub>ortho</sub> , C <sub>meta</sub> ); 137.1 (s, C <sub>ipso</sub> ); 199.3 (s, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO); 209.9 (s, CO).
5e	0.92 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , <i>J</i> = 7.5 Hz); 1.0–1.7 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ); 2.0 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ); 2.48 (m, 4H, COCH <sub>2</sub> ); 3.02 (t, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 7.5 Hz); 7.56 (m, 3H, H <sub>meta</sub> , H <sub>para</sub> ); 8.0 (m, 2H, H <sub>ortho</sub> ).	14.0 (q, CH <sub>3</sub> ); 18.4, 22.5, 23.9, 29.0, 31.6 (t, CH <sub>2</sub> ); 37.5, 41.6, 42.9 (t, COCH <sub>2</sub> ); 128.1, 128.6 (d, C <sub>ortho</sub> , C <sub>meta</sub> ); 133.0 (d, C <sub>para</sub> ); 137.0 (s, C <sub>ipso</sub> ); 199.6 (s, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO); 210.6 (s, CO).
5f <sup>c</sup>	0.90 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , <i>J</i> nicht bestimmbar); 1.32, 1.56 (m, 8H, CH <sub>2</sub> ); 2.01 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ); 2.49 (m, 4H, COCH <sub>2</sub> ); 3.03 (t, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 7.5 Hz); 7.59 (m, 3H, H <sub>meta</sub> , H <sub>para</sub> ); 8.06 (m, 2H, H <sub>ortho</sub> ).	18.1, 18.7 (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ); 37.6, 38.8 (t, COCH <sub>2</sub> ); 128.0, 128.6 (d, C <sub>ortho</sub> , C <sub>meta</sub> ); 132.0, 133.0 (d, =CH, C <sub>para</sub> ); 137.0 (s, C <sub>ipso</sub> ); 142.5 (d, CH <sub>3</sub> CH=); 199.6 (s, CO).
5g <sup>c</sup>	1.7–2.2 (m, 5H, CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ); 2.55 (t, 2H, COCH <sub>2</sub> ), <i>J</i> = 7.5 Hz); 2.93 (t, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 7.5 Hz); 6.05 (d/q, 1H, CH <sub>3</sub> CH=CH, <i>J</i> = 16.2/1.5 Hz); 6.78 (d/q, 1H, CH <sub>3</sub> CH=, <i>J</i> = 16.2/6.4 Hz); 7.43 (m, 3H, H <sub>meta</sub> , H <sub>para</sub> ); 7.90 (m, 2H, H <sub>ortho</sub> ).	18.4 (t, CH <sub>2</sub> ); 22.6 (q, CH <sub>3</sub> ); 24.7 (d, CH); 37.5, 42.2 (t, COCH <sub>2</sub> ); 51.9 (t, COCH <sub>2</sub> CH); 128.1, 128.6 (d, C <sub>ortho</sub> , H <sub>meta</sub> ); 133.0 (d, C <sub>para</sub> ); 137.0 (s, C <sub>ipso</sub> ); 199.7 (s, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO); 210.3 (s, CO).
5h <sup>c</sup>	0.90 (d, 6H, CH <sub>3</sub> , <i>J</i> = 6.5 Hz); 1.97 (m, 3H, CH <sub>2</sub> , CH); 2.24, 2.48 (br s, t, 4H, COCH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 7.5 Hz); 2.96 (t, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO-CH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 6.5 Hz); 7.46 (m, 3H, H <sub>meta</sub> , H <sub>para</sub> ); 7.94 (m, 2H, H <sub>ortho</sub> ).	18.2, 18.4 (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ); 37.5, 39.2 (t, COCH <sub>2</sub> ); 40.7 (d, CH <sub>3</sub> CH); 128.0, 128.6 (d, C <sub>ortho</sub> , C <sub>meta</sub> ); 132.9 (d, C <sub>para</sub> ); 137.0 (s, C <sub>ipso</sub> ); 199.5 (s, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO); 213.8 (s, CO).
5i <sup>c</sup>	1.05 (d, 6H, CH <sub>3</sub> , <i>J</i> = 6.8 Hz); 1.93 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ); 2.51 (m, 3H, COCH <sub>2</sub> , CH); 2.91 (t, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 6.8 Hz); 7.41 (m, 3H, H <sub>meta</sub> , H <sub>para</sub> ); 7.94 (m, 2H, H <sub>ortho</sub> ).	18.3 (t, CH <sub>2</sub> ); 25.7, 25.9, 28.5 (t, CH <sub>2</sub> ); 37.5, 39.4 (t, COCH <sub>2</sub> ); 50.6 (d, COCH); 128.0, 128.5 (d, C <sub>ortho</sub> , C <sub>meta</sub> ); 132.9 (d, C <sub>para</sub> ); 137.0 (s, C <sub>ipso</sub> ); 199.5 (s, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO); 213.0 (s, CO).
5j <sup>c</sup>	1.0–2.3, 2.49 (m, t, 5H, CH <sub>2</sub> , CH, COCH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 7.5 Hz); 2.90 (t, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 7.5 Hz); 7.47 (m, 3H, H <sub>meta</sub> , H <sub>para</sub> ); 7.94 (m, 2H, H <sub>ortho</sub> ).	

Tabelle 2. (Continued)

Pro- dukt	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> /TMS <sub>int</sub> ) <sup>a</sup> δ (ppm)	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> /TMS <sub>int</sub> ) <sup>b</sup> δ (ppm)
6a	1.84 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ); 2.15 (s, 3H, COCH <sub>3</sub> ); 2.3–2.7 (m, 4H, COCH <sub>2</sub> , CHOCH <sub>2</sub> ); 9.75 (br t, 1H, CHO).	16.2 (t, CH <sub>2</sub> ); 29.8 (q, COCH <sub>3</sub> ); 42.3, 43.0 (t, COCH <sub>2</sub> , CHOCH <sub>2</sub> ); 202.0 (d, CHO); 207.8 (s, CO).
6b	1.05 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , <i>J</i> = 7.3 Hz); 1.88 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ); 2.2–2.7 (m, 6H, COCH <sub>2</sub> , CHOCH <sub>2</sub> ); 9.76 (br s, 1H, CHO).	7.8 (q, CH <sub>3</sub> ); 16.2 (t, CH <sub>2</sub> ); 35.9, 41.0, 43.1 (t, COCH <sub>2</sub> , CHOCH <sub>2</sub> ); 201.9 (d, CHO); 210.5 (s, CO).
6c	0.94 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , <i>J</i> = 6.8 Hz); 1.1–1.8 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ); 1.92 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ); 2.2–2.7 (m, 6H, COCH <sub>2</sub> , CHOCH <sub>2</sub> ); 9.88 (br s, 1H, CHO).	13.9 (q, CH <sub>3</sub> ); 16.2, 22.5, 26.1 (t, CH <sub>2</sub> ); 41.4, 42.6, 43.1 (t, COCH <sub>2</sub> , CHOCH <sub>2</sub> ); 201.8 (d, CHO); 210.2 (s, CO).
6d	0.9 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , <i>J</i> nicht bestimmbar); 1.1–1.7, 1.34 (m, br s, 12H, CH <sub>2</sub> ); 1.9 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ); 2.3–2.7 (m, 6H, COCH <sub>2</sub> , CHOCH <sub>2</sub> ); 9.90 (br s, 1H, CHO).	14.0 (q, CH <sub>3</sub> ); 16.1, 22.6, 23.9, 29.2, 29.3, 29.4, 31.8 (t, CH <sub>2</sub> ); 41.3, 42.9, 43.0 (t, COCH <sub>2</sub> , CHOCH <sub>2</sub> ); 201.7 (d, CHO); 210.2 (s, CO).
6e	1.76 (m, CH <sub>2</sub> ); 2.1–2.5 (m, COCH <sub>2</sub> , CHOCH <sub>2</sub> ); 3.67 (s, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ); 6.9–7.6 (m, H <sub>arom</sub> ); 9.64 (br t, CHO).	16.0 (t, CH <sub>2</sub> ); 40.5, 42.7 (t, COCH <sub>2</sub> , CHOCH <sub>2</sub> ); 50.0 (t, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ); 126.9 (d, C <sub>para</sub> ); 128.6, 129.4 (d, C <sub>ortho</sub> , C <sub>meta</sub> ); 134.3 (s, C <sub>ipso</sub> ); 201.6 (d, CHO); 207.2 (s, CO).

<sup>a</sup> Gemessen bei 100 MHz mit einem Jeol JNM-MH-100- bzw. einem Varian XL-100-Spektrometer.

<sup>b</sup> Gemessen bei 20 bzw. 25.16 MHz mit einem Varian CFT-20- bzw. XL-100-Spektrometer. Die angegebenen Multiplizitäten beziehen sich auf „off resonance“-Spektren.

<sup>c</sup> Gemessen in CCl<sub>4</sub>/TMS<sub>int</sub>.

organische Phase abgetrennt, mit Ether (2 × 20 ml) extrahiert und das Solvens weitgehend am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in Tetrahydrofuran (20 ml) aufgenommen und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von Kaliumhydroxid (2 g) in Wasser/Methanol (1:1, 20 ml) gerührt. Danach wird mit Ether (60 ml) ausgeschüttelt, mit Wasser (3 × 20 ml) gewaschen und die wäßrige Phase nochmals mit Ether (20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden weitgehend vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand in Tetrahydrofuran (10 ml) mit 1 normaler Salzsäure (20 ml) 1 h gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Ether (6a, b) oder Methylenchlorid (6c–e) (3 × 30 ml) ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vakuum (Kugelrohr) destilliert.

#### 2-(*N*-Methylanilino)-acrylnitril (2):

Die Herstellung erfolgt in einer modifizierten Form des in Lit.<sup>2,13</sup> angegebenen Verfahrens unter Verwendung des billigeren Chloracetaldehyds anstelle des Chloracetaldehyd-dimethylacetals.

Eine Suspension von *N*-Methylanilin (107 g, 1 mol) in Wasser (200 ml) wird mit 12 normaler Salzsäure (83 ml, 1 mol) neutralisiert. Die so erhaltene Lösung wird bei 0 °C langsam zu einer wäßrigen Lösung von Chloracetaldehyd (175 g, 45 %, 1 mol) zugegeben. Anschließend wird bei 0–5 °C langsam eine Lösung von Kaliumcyanid (65 g, 1 mol) in Wasser (150 ml) zugegeben und das Gemisch noch 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Die organische Phase wird in Ether (500 ml) aufgenommen und mit kalter 1 normaler Salzsäure (50 ml) gewaschen. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit Wasser (300 ml) versetzt und bei 0–5 °C eine Lösung von Natriumhydroxid (60 g, 1.5 mol) in Wasser (100 ml) zugegeben. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird über Nacht weitergerührt, die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase mit Ether (200 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Badtemperatur sollte hierbei 95 °C nicht überschreiten.

Schwach gelbe Flüssigkeit; Ausbeute: 138 g (87%); Sdp. 64–66°C/0.001 Torr.

*Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.*

Eingang: 7. August 1986

- (1) Dietz, M. *Dissertation*, Universität Gießen, 1986.
- (2) Weber, L. *Diplomarbeit*, Universität Gießen, 1981.
- (3) Bogavac, M., Lapin, H., Arsenijevic, V., Horeau, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 4437.
- (4) Narasaka, K., Soai, K., Aikawa, Y., Mukaiyama, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 779.
- (5) Larcheveque, M., Valette, G., Cuvigny, Th. *Tetrahedron* **1979**, 35, 1745.
- (6) Danishefsky, D.S., Nagel, A., Peterson, D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 374.
- (7) Seebach, D. *Angew. Chem.* **1979**, 91, 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 239.
- (8) Hoppe, D. *Angew. Chem.* **1984**, 96, 930; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 932.
- (9) Ahlbrecht, H., Rauchschnalbe, G. *Synthesis* **1973**, 417.
- (10) Ahlbrecht, H. *Chimia* **1977**, 31, 391.
- (11) Trost, B.M., Lavoie, A.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5075.
- (12) Ahlbrecht, H., Pfaff, K. *Synthesis* **1978**, 897.
- (13) Ahlbrecht, H., Pfaff, K. *Synthesis* **1980**, 413.
- (14) Ahlbrecht, H., Ibe, M. *Synthesis* **1985**, 421.  
Ahlbrecht, H., Dietz, M. *Synthesis* **1985**, 417. Ahlbrecht, H., von Daacke, A. *Synthesis* **1984**, 610. Ahlbrecht, H. Kompter, H.-M. *Synthesis* **1983**, 645.
- (15) Ahlbrecht, H., Eichler, J. *Synthesis* **1974**, 672.
- (16) Ahlbrecht, H., von Daacke, A. *Synthesis*, im Druck.
- (17) Normant, H., Feugeas, C. *C. R. Acad. Sci.* **1959**, 248, 423; zitiert nach *C. A.* **1959**, 53, 21629.
- (18) Bejaud, M., Mion, L., Taillades, J., Commeyras, A. *Tetrahedron* **1975**, 31, 403.
- (19) Vonderheid, C. *Dissertation*, Universität Gießen, 1976.
- (20) Garnick, R.L., LeQuesne, P.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4213.