

**Vinyloge Vilsmeier-Formylierung mit 3-(*N,N*-Dimethylamino)-acroleinen**

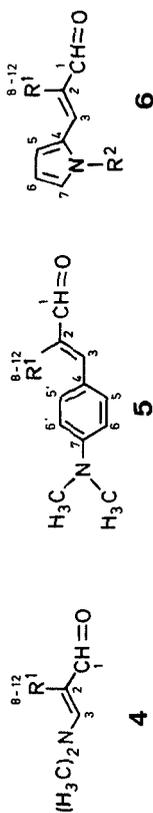
F.-W. ULLRICH, E. BREITMAIER

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

3-(*N*-Methylanilino)-acrolein reagiert in Gegenwart von Phosphorylchlorid mit *N,N*-Dialkylanilin, 1,3-Dimethoxybenzol und Azulen zu den entsprechenden 3-Arylacroleinen<sup>1</sup>. Die dabei erzielte Verknüpfung des 3-Oxopropenyl-Restes mit nucleophilen Aromaten kann man auch als vinyloge Vilsmeier-Formylierung bezeichnen. Wie wir fanden, gelingt sie auch mit den *N,N*-Dimethylaminoacroleinen (**4**) als den vinylogen Dimethylformamiden.



**Tabelle 3.** <sup>1</sup>H-Verschiebungen [ppm] der hergestellten 2-Alkyl-3-dimethylaminoacroleine (4), 3-(*p*-Dimethylaminophenyl)-acroleine (5) und 3-(2-Pyrrolyl)-acroleine (6) in Deuteriochloroform bei 30 °C



| Verbindung Nr.                                                    | H (1)                 | H (2)                         | H (3)                  | H (4) | H (5)                                   | H (6)                          | H (7)                            | H (8)          | H (9)       | H (10)   | H (11)   | H (12)   | N-CH <sub>3</sub>     | NH       |   |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------|-------|-----------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------|-------------|----------|----------|----------|-----------------------|----------|---|
| 4a                                                                | 8.87<br>(d, J = 8 Hz) | 4.83<br>(dd, J = 14 Hz, 8 Hz) | 7.05<br>(d, J = 14 Hz) | —     | —                                       | —                              | —                                | —              | —           | —        | —        | —        | 2.86 (s),<br>3.14 (s) | —        |   |
| 4b                                                                | 8.71 (s)              | —                             | 6.46 (s)               | —     | —                                       | —                              | —                                | 1.82 (s)       | —           | —        | —        | —        | 3.14 (s)              | —        |   |
| 4c                                                                | 8.80 (s)              | —                             | 6.52 (s)               | —     | —                                       | —                              | —                                | 3.25 (q)       | 0.96 (t)    | —        | —        | —        | 3.19 (s)              | —        |   |
| 4d<br>(R <sup>1</sup> = <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) | 8.68 (d)              | —                             | 6.31 (s)               | —     | —                                       | —                              | —                                | 2.97 (sept, d) | 1.19 (d)    | —        | —        | —        | 3.11 (s)              | —        |   |
| 4e                                                                | 8.66 (s)              | —                             | 6.38 (s)               | —     | —                                       | —                              | —                                | 2.25 (t)       | 1.33 (sext) | 0.89 (t) | —        | —        | 3.10 (s)              | —        |   |
| 4f                                                                | 8.62 (s)              | —                             | 6.38 (s)               | —     | —                                       | —                              | —                                | 2.23 (t)       | 1.18        | —        | 1.41 (m) | 0.88 (t) | 3.11 (s)              | —        |   |
| 5a                                                                | 9.48<br>(d, J = 8 Hz) | 6.41<br>(dd, J = 16 Hz, 8 Hz) | 7.28<br>(d, J = 16 Hz) | —     | 7.36 (AA')                              | 6.59 (BB')                     | —                                | —              | —           | —        | —        | —        | 3.03 (s)              | —        |   |
| 5b                                                                | 9.52 (s)              | —                             | 7.14 (s)               | —     | 7.55 (AA')                              | 6.74 (BB')                     | —                                | 2.10 (s)       | —           | —        | —        | —        | 3.05 (s)              | —        |   |
| 5c                                                                | 9.50 (s)              | —                             | 7.10 (s)               | —     | 7.56 (AA')                              | 6.77 (BB')                     | —                                | 2.64 (q)       | 1.14 (t)    | —        | —        | —        | 3.06 (s)              | —        |   |
| 5e                                                                | 9.43 (s)              | —                             | 7.04 (s)               | —     | 7.46 (AA')                              | 6.71 (BB')                     | —                                | 2.56 (t)       | 1.52 (m)    | 1.00 (t) | —        | —        | 3.04 (s)              | —        |   |
| 5f                                                                | 9.44 (s)              | —                             | 7.04 (s)               | —     | 7.47 (AA')                              | 6.73 (BB')                     | —                                | 2.58 (t)       | 1.20        | bis      | 1.60 (m) | 0.91 (t) | 3.04 (s)              | —        |   |
| 6a                                                                | 9.53<br>(d, J = 8 Hz) | 6.42<br>(dd, J = 16 Hz, 8 Hz) | 7.33<br>(d, J = 16 Hz) | —     | 6.74<br>(ddd, J = 4 Hz, 1.6 Hz, 1.0 Hz) | 6.22<br>(dd, J = 4 Hz, 2.5 Hz) | 6.86<br>(dd, J = 2.4 Hz, 1.6 Hz) | —              | —           | —        | —        | —        | —                     | 3.75 (s) | — |
| 6b                                                                | 9.45 (s)              | —                             | 7.10 (s)               | —     | 6.72 (dd)                               | 6.29 (dd)                      | 6.88 (dd)                        | 2.01 (d)       | —           | —        | —        | —        | 3.75 (s)              | —        |   |
| 6c                                                                | 9.40 (s)              | —                             | 7.12 (s)               | —     | 6.73 (dtm)                              | 6.38 (tdd)                     | 7.08 (td)                        | —              | —           | —        | —        | —        | —                     | 9.52     |   |

**Tabelle 4.**  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen<sup>a</sup> [ppm] der hergestellten 2-Alkyl-3-dimethylaminoacroleine (4), 3-(*p*-Dimethylaminophenyl)-acroleine (5) und 3-(2-Pyrrolyl)-acroleine (6) in Deuteriochloroform bei 30°C

| Verbindung Nr. | C (1)     | C (2)     | C (3)     | C (4)     | C (5)     | C (6)     | C (7)     | C (8)                 | C (9)                 | C (10)                | C (11)                | C (12)   | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /<br>N-CH <sub>3</sub> |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|---------------------------------------------------------|
| 4a             | 189.0 (D) | 101.3 (D) | 160.7 (D) | —         | —         | —         | —         | —                     | —                     | —                     | —                     | —        | 37.7 (Q);<br>45.4 (Q)                                   |
| 4b             | 191.2 (D) | 108.8 (S) | 160.2 (D) | —         | —         | —         | —         | 8.7 (Q)               | —                     | —                     | —                     | —        | 43.1 (Q)                                                |
| 4c             | 191.2 (D) | 116.0 (S) | 159.5 (D) | —         | —         | —         | —         | 15.9 (T)              | 15.9 (Q)              | —                     | —                     | —        | 43.1 (Q)                                                |
| 4d             | 192.1 (D) | 119.4 (S) | 159.2 (D) | —         | —         | —         | —         | 25.1 (D)              | 21.4 (Q)              | —                     | —                     | —        | 43.8 (Q)                                                |
| 4e             | 191.4 (D) | 114.5 (S) | 159.8 (D) | —         | —         | —         | —         | 24.8 (T) <sup>b</sup> | 24.5 (T) <sup>b</sup> | 14.0 (Q)              | —                     | —        | 43.1 (Q)                                                |
| 4f             | 191.5 (D) | 114.7 (S) | 160.1 (D) | —         | —         | —         | —         | 31.9 (T) <sup>c</sup> | 31.2 (T) <sup>c</sup> | 22.6 (T) <sup>d</sup> | 22.8 (T) <sup>d</sup> | 14.1 (Q) | 43.2 (Q)                                                |
| 5a             | 193.7 (D) | 124.0 (D) | 153.9 (D) | 121.9 (S) | 130.6 (D) | 111.9 (D) | 152.6 (S) | —                     | —                     | —                     | —                     | —        | 40.1 (Q)                                                |
| 5b             | 195.4 (D) | 133.6 (S) | 151.3 (D) | 123.3 (S) | 132.5 (D) | 111.8 (D) | 151.3 (S) | 11.0 (Q)              | —                     | —                     | —                     | —        | 40.0 (Q)                                                |
| 5c             | 195.5 (D) | 140.0 (S) | 150.9 (D) | 122.9 (S) | 132.2 (D) | 111.9 (D) | 151.4 (S) | 18.0 (T)              | 12.7 (Q)              | —                     | —                     | —        | 40.1 (Q)                                                |
| 5e             | 195.7 (D) | 138.6 (S) | 151.3 (D) | 122.9 (S) | 132.3 (D) | 111.9 (D) | 151.3 (S) | 26.7 (T)              | 21.3 (T)              | 14.4 (Q)              | —                     | —        | 40.1 (Q)                                                |
| 5f             | 195.7 (D) | 139.0 (S) | 151.1 (D) | 123.0 (S) | 132.3 (D) | 111.9 (D) | 151.4 (S) | 27.8 (T)              | 32.3 (T)              | 24.8 (T)              | 22.6 (T)              | 14.1 (Q) | 40.1 (Q)                                                |
| 6a             | 193.2 (D) | 123.6 (D) | 140.0 (D) | 129.3 (S) | 114.7 (D) | 110.3 (D) | 129.2 (D) | —                     | —                     | —                     | —                     | —        | 34.6 (Q)                                                |
| 6b             | 193.9 (D) | 132.6 (S) | 136.4 (D) | 129.2 (S) | 115.9 (D) | 109.9 (D) | 127.5 (D) | 10.9 (Q)              | —                     | —                     | —                     | —        | 34.2 (Q)                                                |
| 6c             | 194.7 (D) | 131.3 (S) | 140.2 (D) | 129.1 (S) | 116.4 (D) | 111.9 (D) | 123.7 (D) | 10.7 (Q)              | —                     | —                     | —                     | —        | —                                                       |

<sup>a</sup> CH-Multiplettkürzel S, D, T, Q für Singulets, Dubletts, Triplets und Quartets infolge von Kopplungen über eine Bindung.  
<sup>b,c,d</sup> Gleich markierte Zuordnungen sind austauschbar.

Nacht stehen. Nach Abdestillieren des Wassers am Rotationsverdampfer wird der Rückstand über Magnesiumsulfat getrocknet und im Ölpumpenvakuum destilliert.

| Produkt | R <sup>1</sup>                           | Ausbeute [%] | Kp [°C]/torr  | Kp [°C]/torr (Lit. <sup>2</sup> ) |
|---------|------------------------------------------|--------------|---------------|-----------------------------------|
| 4b      | CH <sub>3</sub>                          | 92           | 68-72°/0.04   | 90-100°/0.2                       |
| 4c      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>            | 81           | 68°/0.05      | 80°/0.1                           |
| 4d      | <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 81           | 71-72°/0.05   | 90°/0.3                           |
| 4e      | <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 79           | 81-83°/0.02   | 105°/0.3                          |
| 4f      | <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 74           | 104-105°/0.05 | 100-105°/0.1                      |

### 2-Alkyl-3-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-acroleine (5a-f):

Zu einer Lösung von *N,N*-Dimethylanilin (5.7 ml, 45 mmol) und Dimethylaminoacrolein 4a-f (30 mmol) in Chloroform (10 ml) läßt man unter Rühren bei -5 °C eine Lösung von Phosphorylchlorid (2.7 g, 30 mmol) in Chloroform (5 ml) tropfen. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf Raumtemperatur gebracht und dann 2 bis 6 h bei 60 °C gerührt. Während der letzten Stunde wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der entstehende Sirup wird unter Eiskühlung in Methanol (10 ml) gelöst, mit Eis (40 ml) hydrolysiert und mit 5 normaler Natronlauge (30 ml) versetzt.

**Aufarbeitung A:** Fällt bei Zugabe der Natronlauge ein Feststoff aus, so wird dieser abfiltriert, getrocknet und sublimiert. Das Filtrat wird mit Chloroform (3 × 20 ml) extrahiert, die vereinigten Extrakte werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und überschüssigen Dimethylanilins im Vakuum wird der ölige Rückstand auf Kieselgel aufgezogen und mit Petrolether (40-60 °C) aus der Hülse extrahiert. Das Lösungsmittel wird wieder abgezogen; die Sublimation des Rückstands liefert weiteres Produkt.

**Aufarbeitung B:** Kristallisiert nichts aus, so wird das heterogene Gemisch mit Chloroform (3 × 20 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Filtration im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird auf Kieselgel mit Chloroform chromatographiert. Die gelbe Fraktion enthält neben Produkt auch Dimethylanilin, das durch Kugelrohrdestillation abgetrennt wird.

### 3-(*N*-Methyl-2-pyrrolyl)-acrolein (6a):

Zu einer Lösung von 3-Dimethylaminoacrolein (4a; 2.97 g, 30 mmol) und *N*-Methylpyrrol (3 ml, 33.8 mmol) in Chloroform (10 ml) läßt man bei -10 °C eine Lösung aus Phosphorylchlorid (2.75 ml, 30 mmol) in Chloroform (5 ml) tropfen. Nach 1 h Rühren bei -10 °C läßt man eine ca. 30 proz. wäßrige Natriumperchloratlösung (20 ml) schnell zutropfen. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, getrocknet und mit 5 normaler Kalilauge (10 ml) und Chloroform (30 ml) intensiv durchgerührt. Nach 2 h wird filtriert. Die organische Phase des Filtrats wird abgetrennt, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird aus Chloroform/Petrolether (40:60) umkristallisiert.

### 2-Methyl-3-(*N*-methyl-2-pyrrolyl)-acrolein (6b):

Zu einer Lösung von Dimethylaminomethylacrolein (4b; 2.5 g, 22 mmol) und *N*-Methylpyrrol (1.62 g, 20 mmol) in Chloroform (10 ml) läßt man bei -5 °C eine Lösung von Phosphorylchlorid (2 ml, 22 mmol) in Chloroform (10 ml) tropfen. Die Mischung wird noch 2 h bei -5 °C gerührt. Nach Zutropfen von 2 normaler Natriumacetat-Lösung (55 ml) wird der Ansatz 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die Phasen getrennt; die wäßrige Phase wird noch zweimal ausgeethert (2 × 20 ml). Die vereinigten organischen Extrakte werden mit gesättigter Sodalösung gewaschen (20 ml) und im Vakuum eingedampft. Nach Wasserdampfdestillation des Rückstandes wird das Destillat (ca. 2 l) mit Chloroform (3 × 50 ml) extrahiert. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und Filtration werden die Extrakte im Vakuum eingedampft. Die zurückbleibenden Kristalle können sublimiert oder aus Petrolether (40-60 °C) umkristallisiert werden.

### 2-Methyl-3-(2-pyrrolyl)-acrolein (6c):

Zu einer Lösung von 3-Dimethylamino-2-methylacrolein (4b; 3.4 g, 30 mmol) in Chloroform (10 ml) läßt man unter Rühren bei -5 °C eine

Lösung von Phosphorylchlorid (2.75 ml, 30 mmol) in Chloroform (5 ml) tropfen. Nach 0.5 h Rühren bei Raumtemperatur wird erneut gekühlt und bei  $-5^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von Pyrrol (2.3 ml, 33 mmol) in Chloroform (5 ml) versetzt. Nach 10 min läßt man einer 30 proz. Natriumperchlorat-Lösung (20 ml) zutropfen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und gleich 15 min mit Chloroform (50 ml) und 5 normalen Kalilauge (20 ml) durchgerührt. Nach Filtration wird im Filtrat die organische Phase abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet, erneut filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird durch Chromatographie auf Kieselgel mit Chloroform gereinigt.

*Wir danken dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.*

Eingang: 18. Februar 1983

- 
- <sup>1</sup> (a) C. Jutz, *Chem. Ber.* **91**, 850 (1958).  
(b) C. Jutz, *Chem. Ber.* **91**, 1867 (1958).  
(c) C. Jutz, *Angew. Chem.* **70**, 270 (1958).
- <sup>2</sup> L. Arnold, F. Šorm, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **23**, 452 (1958).
- <sup>3</sup> S. M. Makin, O. A. Shavrigina, M. T. Berezhnaya, T. P. Kolobova, *Zh. Org. Khim.* **8**, 1394 (1972); *C.A.* **77**, 139495 (1972).
- <sup>4</sup> F.-W. Ullrich, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, 1983.
- <sup>5</sup> E. Breitmaier, S. Gassenmann, *Chem. Ber.* **104**, 665 (1971).