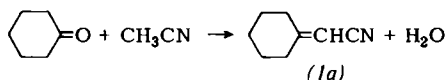


Reaktion von Acetonitril mit Cyclohexanon

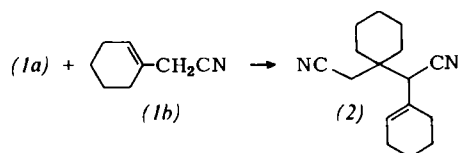
Von H. J. Arpe und I. Leupold^[*]

Acetonitril läßt sich mit Ketonen in flüssigem NH₃ und in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen Alkalimetallamid zu β -Hydroxynitrilen umsetzen^[1-3]. Wir untersuchten die katalytische Ausführung dieser Reaktion am Beispiel der Umsetzung von Acetonitril mit Cyclohexanon.

Bei ca. 80°C läßt sich unter Azeotropdestillation von H₂O das Cyclohexylidenacetonitril (1a) in 70-proz. Ausbeute herstellen, wenn als Katalysator das Alkalialkoholat eines höhersiedenden Alkohols, z. B. n-Octanol, verwendet wird.



Mit Alkaliäthylat kommt die Reaktion nach 5- bis 10-proz. Umsatz zum Stillstand, da das bei der Alkoholat-Hydrolyse gebildete Äthanol abdestilliert. Die Basizität des verbleibenden Alkalihydroxids ist für die H⁺-Abstraktion vom Acetonitril unzureichend. Mit (1a) steht 1-Cyclohexenylacetonitril (1b) im Gleichgewicht^[4]. Unter den Reaktionsbedingungen reagiert es mit (1a) in 20-proz. Ausbeute zu 2-(1-Cyclohexenyl)-3,3-pentamethylenglutarsäuredinitril (2). Die für (2) angegebene Struktur stimmt mit der C-, H-, N-Analyse sowie mit den ¹H-NMR-, IR- und MS-Daten überein.



Arbeitsvorschrift für die Synthese von (1a):

Ein Gemisch aus 1.0 mol Acetonitril, 0.5 mol Cyclohexanon und 10 mmol Na-n-octylat in 100 ml Benzol wird in einem Rundkolben mit Wasserabscheider gekocht. Nach ca. 20 h wird die Wasserabscheidung so langsam, daß man die Umsetzung abbrechen kann. Es haben sich 80-85% des theoretisch möglichen Reaktionswassers abgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit verd. H₂SO₄ und anschließend mit Wasser gewaschen. Durch Rektifikation erhält man 42.2 g (70%) der Verbindung (1a), Kp=90°C/10 Torr. Durch Umkristallisieren des Destillationsrückstandes mit Methanol erhält man 12.1 g (20%) der Verbindung (2), Fp=107°C.

Eingegangen am 10. Mai 1972 [Z 664a]

[*] Dr. H. J. Arpe und Dr. I. Leupold
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80, Postfach 800320

[1] C. Ivanov u. Y. Anghelova, Dokl. Bolg. Akad. Nauk 19, 739 (1966).

[2] A. Uchida, S. Saito u. S. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Japan 42, 2989 (1969).

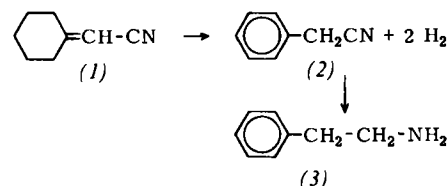
[3] T. P. Vishnyakova u. A. A. Koridze, Zh. Obshch. Khim. 39, 210 (1969).

[4] G. Descotes u. P. Laconche, Bull. Soc. Chim. France 1968, 2149.

Aromatisierung von Cyclohexylidenacetonitril

Von H. J. Arpe und I. Leupold^[*]

Cyclohexylidenacetonitril (1), das in guter Ausbeute aus Cyclohexanon und Acetonitril hergestellt werden kann^[1], läßt sich katalytisch zu Benzylcyanid (2) und dieses zu β -Phenyläthylamin (3) umsetzen.



Benzylcyanid bildet sich bevorzugt an ZnO-haltigen Katalysatoren, β -Phenyläthylamin an Co-Katalysatoren.

Man leitet (1) dampfförmig mit der 3-fachen molaren Menge Stickstoff verdünnt über einen Festbett-Katalysator, der in der ersten Stufe (450°C, Verweilzeit: 10 s) aus SiO₂ mit 1.3 Gew.-% ZnO, in der zweiten Stufe (150°C, Verweilzeit: 5 s) aus SiO₂ mit 39 Gew.-% Kobalt besteht. Beheizt man beide Stufen, so bildet sich (3) (Ausbeute: 50%); beheizt man nur die erste Stufe, so erhält man (2) in 80-proz. Ausbeute. Die Reaktionsprodukte werden bei -70°C kondensiert und anschließend destilliert. Nebenreaktion ist eine hydrogenolytische Spaltung von (1) zu Toluol.

Eingegangen am 10. Mai 1972 [Z 664b]

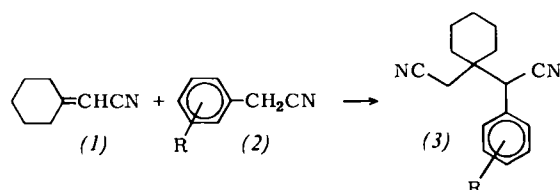
[*] Dr. H. J. Arpe und Dr. I. Leupold
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80, Postfach 800320

[1] H. J. Arpe u. I. Leupold, Angew. Chem. 84, 767 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 8 (1972).

Einfache Synthese substituierter Glutarsäuredinitrile

Von I. Leupold und H. J. Arpe^[*]

Die bei der Darstellung von Cyclohexylidenacetonitril beobachtete Dimerisierung^[1] unter Bildung eines substituierten Glutarsäuredinitrils mit quartärem C-Atom ver-



(3)	R	Ausb. (%)	Fp (°C)
(a)	H	92	106
(b)	4-CH ₃	64	87
(c)	4-CH ₃ O	76	99
(d)	4-Cl	88	157
(e)	3-Br	82	88
(f)	4-Br	90	156

[*] Dr. I. Leupold und Dr. H. J. Arpe
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80, Postfach 800320

anlaßte uns, Cyclohexyldenacetonitril (1) mit kernsubstituierten Benzylcyaniden (2) umzusetzen. Dabei entstanden in hoher Ausbeute die 2-Aryl-3,3-pentamethylglutarsäuredinitrile (3).

Die IR-, ^1H -NMR- und MS-Daten stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Ein Gemisch aus 0.1 mol Cyclohexyldenacetonitril, 0.1 mol eines kernsubstituierten Benzylcyanids und 0.001 mol K-tert.-butylat wird 12 h unter Stickstoff auf 50–80°C gehalten. Die erstarrte Schmelze wird aus Methanol, das 10% Acetonitril enthalten kann, umkristallisiert; das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

Eingegangen am 10. Mai 1972 [Z 664c]

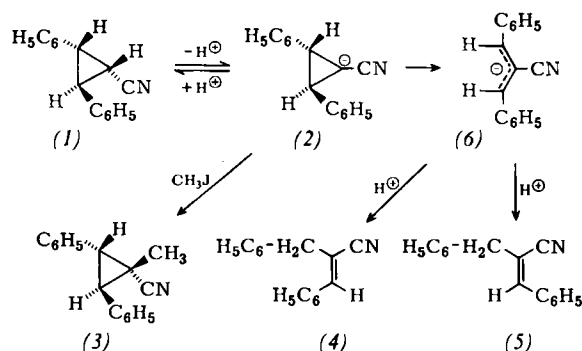
[1] H. J. Arpe u. I. Leupold, Angew. Chem. 84, 767 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 8 (1972).

Ringöffnung eines Cyclopropylanions und Cycloaddition des Allylanions^[*]

Von Gernot Boche und Diether Martens^[*]

Seit Aufstellung der Orbitalsymmetrieregeln^[1] beansprucht die Ringöffnung des Cyclopropylanions, die konrotatorisch vorhergesagt wurde^[2], besonderes Interesse. Mehrere Beispiele wurden bekannt, bei denen die Behandlung substituierter Cyclopropane mit Basen direkt zu Allylanionen führt^[6, 7]. H/D-Austausch- und Isomerisierungsversuche am anionischen Zentrum des Dreirings machen wahrscheinlich, daß Cyclopropylanionen als Zwischenstufen auftreten^[6d, 6e, 7], doch kennt man auch viele Cyclopropylanionen, bei denen keine Ringöffnung zum Allylanion stattfindet^[8].

Wir konnten ein Cyclopropylanion herstellen, das elektrocyclisch zum Allylanion isomerisiert. Beim Zusammengeben von *trans*-2,3-Diphenylcyclopropyl-1-carbonitril (1) und zwei Moläquivalenten Lithium-diisopropylamid in Tetrahydrofuran bei –30°C entsteht momentan das Cyclopropylanion (2).



Sofortige Umsetzung von (2) mit Methyljodid bei –30°C führt zu (3) mit 95% Ausbeute. Bei der Protonierung von (2) mit Eisessig unter denselben Bedingungen erhält man (1) mit 93% Ausbeute zurück.

Läßt man das Reaktionsgemisch dagegen erst auf Raumtemperatur kommen und protoniert dann, so entsteht ein Gemisch (etwa 1:1) der isomeren Olefine (4) und (5)^[9] mit 95% Ausbeute. Da (1) bei diesem Versuch nicht mehr auftritt^[10], muß beim Erwärmen vollständige Isomerisierung des Cyclopropylanions (2) zum rot-violetten Allylanion (6) eingetreten sein.

Die kinetische Verfolgung der Ringöffnung des mit zwei und vier Moläquivalenten Lithium-diisopropylamid hergestellten Cyclopropylanions (2) ergab eine von der Basenkonzentration unabhängige Valenzisomerisierung (2) → (6) mit einer Halbwertszeit von 27 min bei –24.5°C; die zwischen –32.5°C und –20.3°C ermittelten Aktivierungsparameter haben folgende Werte: $\Delta H^\ddagger = 19.0 \pm 1.5$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = 2.5$ cal·grad^{–1}·mol^{–1}.

Die Reaktion eines Allylanions mit einem Olefin zu einem Cyclopentylanion ist der Grundtyp der symmetrie-erlaubten 1,3-Dipolaren [$\pi_2s + \pi_4s$]-Cycloaddition^[11]. Diese Reaktion ist bislang nicht beschrieben worden. Am näch-

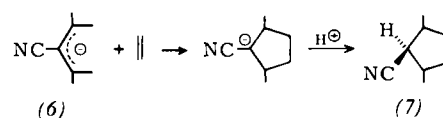


Tabelle 1. Umsetzung des 1,3-Diphenylallyl-2-carbonitril-Anions (6) mit Alkenen [15].

Alken	Reaktionsbedingungen	Produkt	Fp(°C)	Ausb. (%)
Styrol	2 Std., 25°C	2,3,5-Triphenylcyclopentan-1-carbonitril	134–135	65
<i>trans</i> -Stilben	15 Std., 25°C	2,3,4,5-Tetraphenylcyclopentan-1-carbonitril	120–120.5	59
1,1-Diphenyläthylen	2 Std., 25°C	2,3,3,5-Tetraphenylcyclopentan-1-carbonitril	186–186.5	69
Acenaphthylen	2 Std., 25°C	7,9-Diphenyl-6b,9a-dihydrocyclopent[a]-acenaphthylen-8-carbonitril [a]	213–215 309–311	18 37

[a] Es entstehen zwei Cycloaddukte.

[*] Dr. G. Boche und Dipl.-Chem. D. Martens
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstr. 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Frl. G. Schneider danken wir für präparative Mithilfe.

sten kommen ihr Umsetzungen cyclischer Allylanionen mit Dehydrobenzol^[12] sowie Cycloadditionen des 2-Azallylanions an Mehrfachbindungen^[13]. Außerdem berichtete Kauffmann jüngst^[14] über die Bildung eines Fünfring-Adduktes bei der Umsetzung von α -Methylstyrol