

Peter Boldt, Lothar Schulz und Jutta Etzemüller

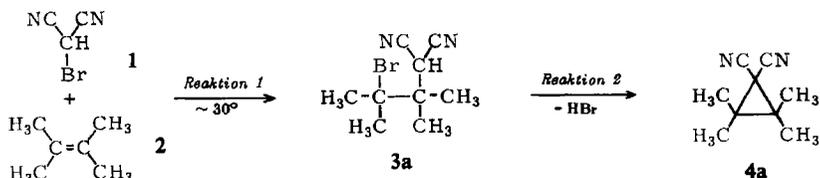
1.1-Dicyan-cyclopropane

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 3. November 1966)

1.1-Dicyan-cyclopropan-Derivate wurden in hoher Ausbeute dargestellt durch Addition von Brom-dicyanmethan (1) an offenkettige Alkene und anschließende γ -Eliminierung von Bromwasserstoff. — Die Addition von 1 an Tetramethyläthen ist eine radikalische, durch Licht geförderte Reaktion.

Synthesen von 1.1-Dicyan-cyclopropan-Derivaten sind erst in letzter Zeit beschrieben worden: Das 1.1-Dicyan-cyclopropan selbst erhielt man durch Dehydratisierung von 1-Carbamoyl-1-cyan- bzw. 1.1-Dicarbamoyl-cyclopropan (54¹⁾ bzw. 33%²⁾). Derivate des 1.1-Dicyan-cyclopropan bildeten sich — neben anderen Produkten — bei thermischer Zersetzung von Dicyan-diazomethan in Gegenwart von Alkenen¹⁾. Gosselck und Mitarbb.³⁾ konnten ferner einige Derivate in Ausbeuten bis 30% durch Umsetzung substituierter Dimethyl-vinyl-sulfoniumsalze mit Dicyanmethan darstellen. Tetramethyl-1.1-dicyan-cyclopropan (4a) entstand schließlich bei der Umsetzung von Brom-dicyanmethan (1) und Triäthylamin in Tetramethyläthen (2) (25%⁴⁾).



Die Entstehung von 4a bei der letzten Umsetzung wurde als Beweis für die intermediäre Bildung von Dicyan-carben¹⁾ durch α -Eliminierung angesehen. Wie wir jedoch zeigen konnten⁵⁾, reagieren 1 und 2 schon bei Raumtemperatur zu 3a, das in rascher und glatter Reaktion mit Triäthylamin zu 4a cyclisiert wird.

Mechanismus der Reaktion 1

Bei Reaktion 1 handelt es sich um eine Radikalkettenreaktion ohne Beteiligung ionischer Addition⁶⁾: Führt man sie nicht unter Stickstoff, sondern in Anwesenheit von Sauerstoff unter sonst gleichen Bedingungen aus, so verläuft sie deutlich langsamer. Unter Stickstoff ist sie bei hellem Tageslicht nach 4.5 Stdn. und bei Bestrahlen

¹⁾ E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1979 (1966).

²⁾ J. M. Stewart und H. H. Westberg, J. org. Chemistry **30**, 1951 (1965).

³⁾ J. Gosselck, L. Béress und H. Schenk, Angew. Chem. **78**, 606 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 596 (1966).

⁴⁾ J. S. Swenson und D. J. Renaud, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1394 (1965).

⁵⁾ P. Boldt und L. Schulz, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 1415.

⁶⁾ K. Torssell und K. Dahlqvist, Acta chem. scand. **16**, 346 (1962).

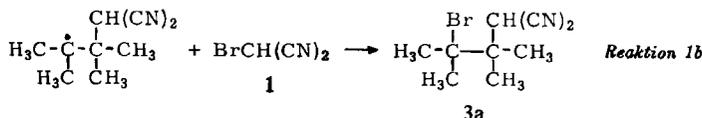
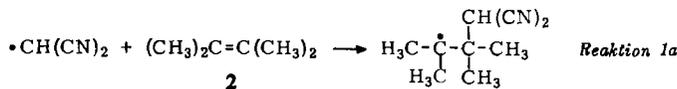
mit kurzweiligem Licht nach 3.5 Stdn. praktisch quantitativ. Dagegen wurde im Dunkeln nach 10 Stdn. nur 65 % Ausbeute erzielt. Diese Dunkelreaktion kann schließlich so gut wie vollständig unterbunden werden, wenn man geringe Mengen eines Radikalfängers (tert.-Butyl-brenzcatechin) zusetzt (Tab. 1).

Tab. 1. Addition von Brom-dicyanmethan (1) an Tetramethyläthen (2) unter verschiedenen Bedingungen

Vers.-Nr.	Reaktionszeit (Std.)	Lichtverhältnisse	Temp.	Ausb. an 3a (%)*	Sonstige Bedingungen
1	3.5	Bestrahlung	34°	98	unter N ₂
2	4.5	helles, diffuses Tageslicht	31–33°	90	unter N ₂
3	5	schwaches Tageslicht	28–29°	86	unter N ₂
4	7	Bestrahlung schwaches Tageslicht	26°	69	unter O ₂
5	10	Bestrahlung Dunkelheit	26°	65	unter N ₂
6	10	Dunkelheit	26°	1.3	unter N ₂ , mit ca. 2 Mol-% tert.-Butylbrenzcatechin
7	10	Dunkelheit	26°	3.1	

* Bestimmt als 4a, nach Umsetzung mit Triäthylamin.

Demnach dürfte *Reaktion 1* ebenso ablaufen wie die Addition von Polyhalogenmethanen an Alkene⁷⁾:



Für eine Kettenreaktion spricht die starke Beschleunigung durch relativ schwache Belichtung. Start- und Abbruchreaktionen haben wir nicht untersucht. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß Dicyanmethyl-Radikale durch direkte Photolyse von 1 entstehen, denn dieses absorbiert noch oberhalb der Durchlässigkeitsgrenze des verwendeten Glases UV-Strahlung (s. experimenteller Teil). Im Dunkeln könnten die Dicyanmethyl-Radikale u. a. durch gekoppelte Reaktion von 1 mit Alken entstehen, wie für die Primärreaktion des tert.-Butylhypobromids bei Additionen an Alkene vorgeschlagen⁸⁾.

Die Tatsache, daß wir keine Allyl-Substitutionsprodukte beobachtet haben^{8a)}, spricht nicht gegen die Reaktionsfolge 1a–b, denn bei radikalischen Additionen des Trichlor-brommethans an Octen-(1) und Buten-(2) findet beispielsweise auch nur wenig Allyl-Substitution statt⁹⁾.

7) C. Walling, *Free Radicals in Solution*, J. Wiley & Sons, New York 1957.

8) C. Walling, L. Heaton und D. D. Tanner, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1715 (1965).

8a) Im NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches. Das schließt nicht die Anwesenheit geringer Mengen Substitutionsproduktes aus.

9) E. S. Huyser, *J. org. Chemistry* **26**, 3261 (1961).

Addition von Brom-dicyanmethan (1) an Alkene

1 ist bisher nur an Octen-(1) und Cyclohexen bei höheren Temperaturen in Gegenwart von Kupferpulver in mäßiger Ausbeute addiert worden¹⁰. Wir hatten selbst schon früher festgestellt^{12,13}, daß sich außer 2 auch 2-Methyl-propen glatt entsprechend *Reaktion 1* umsetzt, Cyclohexen dagegen schlechter.

Bei Ausschluß von Sauerstoff und unter Belichtung reagieren alle von uns bisher untersuchten Alkene¹⁴ glatt mit Brom-dicyanmethan zu 3-Brom-1.1-dicyan-alkanen (3).

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	
$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{CH}(\text{CN})_2 \\ \quad \\ \text{R}^1-\text{C}-\text{C}-\text{R}^4 \\ \quad \\ \text{R}^2 \quad \text{R}^3 \\ \text{3a-e} \end{array}$	a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	b	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
	c	CH ₃	CH ₃	H	H
	d	n-C ₄ H ₉	H	H	H
	e	C ₆ H ₅	H	H	H

Nach Beendigung der Addition und Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man 3a–e (s. Tab. 2) in praktisch quantitativer Ausbeute und so rein, daß NMR-spektroskopisch keine Verunreinigungen nachzuweisen waren. 3e enthielt nur noch etwas Styrol. Offenbar ist die Geschwindigkeit der zu *Reaktion 1b* analogen Umsetzung auch in diesem Fall größer als die der Telomerisierung¹⁵.

Tab. 2. Durch Addition von 1 an Alkene gewonnene 3-Brom-1.1-dicyan-alkane

Alken	Schmp.	NMR-Banden *) (ppm)
3a (CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	117.0–117.5°	–1.46 (6, s); –1.95 (6, s); –4.35 (1, s)
3b (CH ₃) ₂ C=CH–CH ₃	41.0–41.5°	–1.82 und –1.89 (zusammen 6, ss); und A ₃ MX-System: –1.45 (3, d, J _{AM} =7 Hz); –2.56 (1, m, J _{AM} =7 Hz, J _{MX} =2.5 Hz); –4.47 (1, d, J _{MX} =2.5 Hz)
3c (CH ₃) ₂ C=CH ₂	39.5–40°	–1.88 (6, s); –2.52 (2, d, J=6.5 Hz); –4.18 (1, t, J=6.5 Hz)
3d C ₄ H ₉ –CH=CH ₂	48.5–49°	–0.8 bis –2.2 (9, m); –2.4 (2, m); –4.1 (2, m)
3e C ₆ H ₅ –CH=CH ₂	60.5–61.0° (Lit. ¹⁰): 59–60°	–2.73 (2, Bandenzahl: 7); –3.88 (1, Bandenzahl: 4); –5.02 (1, Bandenzahl: 4); –7.32 (5, s)

*) In Tetrachlorkohlenstoff, innerer Standard Tetramethylsilan = 0 ppm.

Die Konstitutionen der Verbindungen 3a–e sind durch Elementaranalysen, NMR- und IR-Spektren gesichert.

¹⁰ K. Torssell und E. Ruusa, Ark. Kemi **23**, 479 (1965). Auch für diese Reaktion nahmen die Autoren einen radikalischen Mechanismus an, weil er für die ähnlichen Reaktionen des Dibrom-dicyanmethans wahrscheinlich gemacht werden konnte¹¹). Jedoch wurde auch gleichzeitige ionische Addition⁶) von 1 für möglich gehalten.

¹¹ J. R. Roland, E. L. Little und H. E. Winberg, J. org. Chemistry **28**, 2809 (1963).

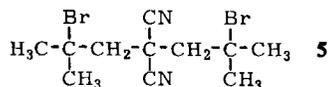
¹² L. Schulz, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1965.

¹³ P. Boldt und L. Schulz, Angew. Chem. **77**, 386 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 369 (1965).

¹⁴ Das gilt auch für eine Reihe von Cycloalkenen. Darüber wird besonders berichtet.

¹⁵ Es wurde allerdings nicht versucht, geringe Mengen Styrol-Telomeres im Reaktionsgemisch nachzuweisen.

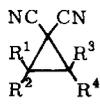
Als Lösungsmittel hat sich für die Additionen Methylenechlorid gut bewährt. In polaren Medien besteht vor allem bei längerer Reaktionszeit die Gefahr, daß **3** durch Brom-dicyanmethan (**1**) an C-1 bromiert wird¹⁶⁾ und das so entstandene 1.3-Dibrom-1.1-dicyan-alkan seinerseits Additionsreaktionen eingehen kann. Bei der Reaktion von **1** mit 2-Methyl-propen in Acetonitril (bei sehr schwacher Belichtung) erhielten wir so neben **3c** 2.6-Dibrom-2.6-dimethyl-4.4-dicyan-heptan (**5**).



Die nunmehr leicht zugänglichen Additionsprodukte **3** sind nicht nur im Hinblick auf die unten beschriebene Cyclopropan-synthese von Interesse, sondern auch als Vorstufen zur Synthese von γ -Lactonen, die man in einigen Fällen einfach durch saure Hydrolyse daraus gewinnen kann^{6,11)}.

Darstellung der 1.1-Dicyan-cyclopropane **4**

Umsetzung der Additionsprodukte **3** mit Triäthylamin führte ebenfalls in vollständiger Reaktion zu den Cyclopropan-Derivaten **4**. Da die Additionsprodukte **3** bereits in ausgezeichneter Reinheit anfielen, wurden sie für die Darstellung von **4** in der Regel nicht erst isoliert, sondern gleich in der Reaktionslösung mit Triäthylamin versetzt. Die in Tab. 3 angegebenen Ausbeuten beziehen sich daher auf Brom-dicyanmethan (**1**).

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	
	a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	b	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
	c	CH ₃	CH ₃	H	H
	d	n-C ₄ H ₉	H	H	H
	e	C ₆ H ₅	H	H	H

Tab. 3. 1.1-Dicyan-cyclopropane **4** aus 3-Brom-1.1-dicyan-alkanen **3**

	Ausb. %	Schmp.	Lit.-Schmp.	NMR-Banden *) (ppm)
4a	97	51.5–52.0°	51.5–52.0° ^{1,4)}	–1.39 (s)
4b	95	45.0–45.5°	—	–1.30 (s); –1.30 (d, <i>J</i> =6 Hz); –1.42 (s); –1.82 (q, <i>J</i> =6 Hz)
4c	94	39.0–39.5°	—	–1.45 (s); –1.63 (s)
4d	95	flüssig	—	–0.8 bis –2.1 (m)
4e	94	58.5–59.0°	61° ³⁾	–2.04 (2, Bandenzahl: 3); –3.14 (1, Bandenzahl: 4); –7.29 (5, m)

*) In CCl₄, innerer Standard TMS = 0 ppm.

Die γ -Eliminierung von HBr aus den Additionsprodukten **3** geht sehr leicht vor sich. **3a** gibt z. B. bereits bei Wasserdampfdestillation glatt **4a**. Beim Versuch, aus

¹⁶⁾ **1** wirkt ebenso wie Dibrom-dicyanmethan^{17,18)} bromierend: Dimethylanilin läßt sich mit 70% Ausbeute in das 4-Brom-derivat überführen.

¹⁷⁾ L. Ramberg und S. Wideqvist, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 12, No. 22, 1 (1938).

¹⁸⁾ K. Torssell, Ark. Kemi 23, 537 (1965).

3c mit wäßriger Natronlauge Bromwasserstoff abzuspalten, erhielten wir in hoher Ausbeute eine Verbindung, bei der es sich nach Analyse, NMR- und IR-Spektrum um das 2.2-Dimethyl-1-carbamoyl-1-cyan-cyclopropan (**6**) handelt¹⁹.



Über Versuche mit Cycloalkenen, die besonders im Hinblick auf die Stereochemie der Addition interessant erscheinen, wird später berichtet.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und Herrn Prof. Dr. H. Brockmann schulden wir für finanzielle Unterstützung großen Dank.

Beschreibung der Versuche

Brom-dicyanmethan (1): Die bekannten Verfahren²⁰ wurden modifiziert: Man versetzte eine Suspension von 132 g *Dicyanmethan* in 1,5 l Wasser unter gutem Rühren und Eiskühlung in kleinen Anteilen mit 320 g *Brom*²¹ und filtrierte nach 4stdg. Rühren (0°). Den fast farblosen kristallisierten Rückstand zentrifugierte man nach Waschen mit Eiswasser über der gleichen Vol.-Menge wasserfreiem Natriumsulfat und trocknete i. Vak. über Schwefelsäure; Rohausb. 182,5 g. Nach Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff²² und Trocknen erhielt man 146,8 g farbloses **1** vom Schmp. 64–65° (korr., Berl-Block). Die vereinigten Mutterlaugen lieferten weitere 8,2 g. Gesamtausb. 53%. UV: λ 280 (ε 51,4), 290 (26,7), 300 (13), 310 (5,7), 320 (2,3), 330 mμ (0,9).

Addition von 1 an Tetramethyläthen (2) unter verschiedenen Bedingungen: Nach der unten angegebenen allgemeinen Vorschrift mit 6,0 g (71 mMol) **2** in 20 ccm Methylenchlorid und 5,0 g (34 mMol) *Brom-dicyanmethan* (**1**)²³. Belichtungszeit und -bedingungen s. Tab. 1. — Die Menge des entstandenen **3a** wurde nach Bromwasserstoff-Abspaltung als Tetramethyl-1.1-dicyan-cyclopropan (**4a**) bestimmt: Man schüttelte das Reaktionsgemisch nach den angegebenen Reaktionszeiten (s. Tab. 1) mit Schwefliger Säure (zur Entfernung von nicht umgesetztem **1**), wusch mit Wasser, trocknete mit wenig Natriumsulfat, versetzte mit 5 g *Triäthylamin* (50 mMol), rührte 20 Min. bei Raumtemp., extrahierte schließlich das Reaktionsgemisch (*ohne* das ausgefallene Triäthylammoniumbromid abzufiltrieren) je zweimal mit 2*n* HCl und gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie einmal mit Wasser und destillierte das Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonne ab. Den Destillationsrückstand erwärmte man dabei kurze Zeit auf 120° (16 Torr). Beim Abkühlen kristallisierte NMR-spektroskopisch reines **4a**. Der Rückstand bei Vers. 4 war allerdings braun gefärbt und reizte die Augen. Die wirkliche Ausbeute könnte in diesem Fall etwas niedriger liegen. Die Verss. 6 (mit 125 mg tert.-Butylbrenzcatechin) und 7 (mit 140 mg tert.-Butylbrenzcatechin) lieferten nur geringe Mengen öliges Produkt, dessen Gehalt an **4a** nach Wasserdampfdestillation gaschromatographisch (Äthylenglykolsuccinat-Polyester, 190°) mit 1,4-Dimethoxy-benzol als innerem Standard und nach Eichung mit Testgemischen bestimmt wurde.

¹⁹ Versuche zur Darstellung von 1.1-Dicyan-cyclopropan aus 1.2-Dibrom-äthan, Dicyanmethan und Alkoholat führten zu Imidoester².

²⁰ s. z. B. l. c. 17).

²¹ Das Brom soll möglichst rein und vor allem chlorfrei sein.

²² Dabei soll die Temperatur 53° nicht übersteigen.

²³ Vers. 2 wurde mit 13,0 g **1**, 10 g **2** (in 30 ccm Methylenchlorid) und 12 g Triäthylamin (in 40 ccm Methylenchlorid) durchgeführt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3-Brom-1.1-dicyan-alkanen (3): Man destillierte eine Lösung von reinem *Alken* in Methylenchlorid p. a. in einen Tropftrichter (bei Styrol Vak.-Dest. unter Stickstoff) und ließ das Destillat auf einmal unter Rühren zu dem *Brom-dicyanmethan (1)* in einem mit Thermometer, Rückflußkühler und Magnetrührer ausgerüsteten Kolben laufen. Alle Operationen wurden in einer geschlossenen Apparatur aus Solidex-Glas²⁴⁾ unter Stickstoff²⁵⁾ durchgeführt. Bestrahlt wurde mit einer filterlosen Analysenlampe (Q 81-PL 327 der Quarzlampengesellschaft Hanau mit Quecksilberhochdruck-Brenner) aus 20–70 cm Entfernung. Die Temperatur der Reaktionsmischung stieg dabei anfangs stets auf über 30° (außer bei den Versuchen 3 bis 7, Tab. 1). Man hielt sie durch geeigneten Abstand der UV-Lampe oder Luftkühlung²⁶⁾ bei dem angegebenen oberen Grenzwert. Das Fortschreiten der Reaktion war an der allmählich auf 26–27° absinkenden Temperatur zu erkennen. Nach Beendigung der Addition (die höchste benötigte Bestrahlungszeit betrug 6 Stdn.) konnte mit schwach essigsaurer Kaliumjodidstärke-Lösung kein **1** mehr nachgewiesen werden²⁷⁾. Durch Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man die Addukte – wenn nicht anders erwähnt – in NMR-spektroskopisch reiner Form und in über 90-proz. Ausbeute.

3-Brom-2.2.3-trimethyl-1.1-dicyan-butan (3a): Aus 6.0 g (41 mMol) **1** und 5.1 g (61 mMol) **2**. Höchste Temp. 34°. Reaktionszeit 2.5 Stdn. Farblose Kristallmasse vom Schmp. 114–116.5°. Nach zweimaligem Umkristallisieren und Sublimieren i. Hochvak. (40°) Schmp. 117.0 bis 117.5° (korr., Berl-Block).

IR (KBr)^{27a)}: CH 2967, 2915 und 2882; –C≡N 2247/cm.

3a ist nicht beständig gegen warmes Methanol oder Wasser. Auch beim Aufbewahren i. Vak. über konz. Schwefelsäure zersetzt es sich, dagegen ist es an der Luft gut haltbar.

C₉H₁₃BrN₂ (229.1) Ber. C 47.19 H 5.72 Br 34.89 Cl 0.0 N 12.23
Gef. C 47.23 H 5.73 Br 33.2 Cl 1.1²⁸⁾ N 12.14

3-Brom-2.3-dimethyl-1.1-dicyan-butan (3b): Aus 10.1 g (70 mMol) **1** und 9.8 g (140 mMol) *Trimethyläthen* in 20 ccm Methylenchlorid. Höchste Temp. 35°. Reaktionszeit 3 Stdn. Durch Eindunsten erhielt man ein bräunliches Öl, das beim starken Abkühlen kristallisierte (Schmp. 31–33°). Durch dreimaliges Umkristallisieren aus Petroläther und Sublimieren (80°, 16 Torr) gewann man **3b** in farblosen Kristallen vom Schmp. 41.0–41.5° (korr., Berl-Block).

IR (KBr)^{27a)}: CH 2976, 2915, 2890; –C≡N 2247/cm.

C₈H₁₁BrN₂ (215.1) Ber. C 44.68 H 5.16 Br 37.15 N 13.03
Gef. C 44.58 H 5.12 Br 37.33 N 13.00

3-Brom-3-methyl-1.1-dicyan-butan (3c)

a) In *Methylenchlorid*: Eine Lösung von 5.0 g (34 mMol) **1** in 30 ccm Methylenchlorid wurde nach einstdg. Einleiten von *2-Methyl-propen* unter Rühren und weiterem Einleiten bestrahlt. Höchste Temp. 31°. Reaktionszeit 2 Stdn. Ausb. 6.5 g (94%) einer fast farblosen

²⁴⁾ Boratsilikatglas der Firma Sovirel, Paris. Transmissionsfaktor von 2 mm starkem Glas: 0.1 (280 m μ), 0.33 (300), 0.7 (320).

²⁵⁾ Gereinigt bei 20° mit Kupfer-Katalysator (BTS-Katalysator, Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein).

²⁶⁾ Bei Kühlung mit Wasser wird die Reaktion leicht zu stark gebremst.

²⁷⁾ Verbindungen mit „aktivem“ Brom wie **1** oxydieren in schwach saurer Lösung Jodid zu Jod. Durch Luftzutritt während der Reaktion, bei unsaubereren Ausgangsprodukten oder zu kurzer Bestrahlungszeit kann die Lösung noch „aktives“ Brom enthalten, das sich durch Waschen mit schwefliger Säure entfernen läßt.

^{27a)} Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.; Butterworths Scientific Publications, London W. C. 2, 1967, im Druck.

²⁸⁾ Das zur Darstellung von **1** verwendete Brom enthielt etwas Chlor.

Kristallmasse (Schmp. 38°). Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther und Sublimieren (~65°, 16 Torr) erhielt man farbloses **3c** vom Schmp. 39.5–40° (korr., Berl-Block).

IR (KBr)^{27a)}: CH 2985, 2924; –C≡N 2237/cm.

C₇H₉BrN₂ (201.1) Ber. C 41.81 H 4.51 Br 39.74 N 13.93
Gef. C 41.88 H 4.63 Br 39.95 N 13.82

b) In Acetonitril: 30 g (0.21 Mol) **1**, 38.5 g (0.69 Mol) 2-Methyl-propen und 125 ccm reines, trockenes Acetonitril bewahrte man 46 Stdn. in einer Druckflasche aus braunem Glas bei Raumtemp. auf. Danach wurde wäbr., essigsaurer Kaliumjodidstärke-Lösung nur noch schwach gebläut. Man engte ein und digerierte den öligen Rückstand mit wäbr., essigsaurer Kaliumjodid-Lösung. Dabei schieden sich Kristalle aus, die nach Waschen mit Wasser, Abpressen auf Ton und Trocknen 37 g wogen und aus **3c** mit wenig **5** bestanden (NMR-Spektrum). Zur besseren Abtrennung von **3c** wurde es in das Cyclopropanderivat **4c** übergeführt: 21.6 g des Rohproduktes in 80 ccm Acetonitril versetzte man unter Kühlung mit 14 g Triäthylamin und filtrierte nach 20 Min. das Triäthylammoniumbromid ab (12.4 g). Der Abdampfdruckstand des Filtrates lieferte bei der Destillation 8.9 g **4c** (Sdp. 96–97°/ca. 16 Torr). Der beim Abkühlen erstarrende Destillationsrückstand gab nach Abpressen auf Ton und dreifachem Umkristallisieren (Methanol) 2.0 g 2.6-Dibrom-2.6-dimethyl-4.4-dicyanheptan (**5**), das nach Sublimation i. Hochvak. bei 124–125° (korr., Berl-Block) schmolz.

NMR (CCl₄, i. TMS = 0 ppm): –CH₃ –2.10 (s), >CH₂ –2.72 ppm (s). IR (KBr)^{27a)}: CH 2976, 2915, 2874; –C≡N 2237/cm. Mol.-Gew. (massenspektroskopisch) 336 mit starken Isotopen spitzen bei 334 und 338²⁹⁾.

C₁₁H₁₆Br₂N₂ (336.1) Ber. C 39.31 H 4.80 Br 47.56 Cl 0.0 N 8.34
Gef. C 39.45 H 4.84 Br 47.3 Cl 0.4²⁸⁾ N 8.36

3-Brom-1.1-dicyan-heptan (**3d**): Aus 10.1 g (70 mMol) **1** und 9.0 g (107 mMol) Hexen-(1) in 20 ccm Methylenchlorid. Höchste Temp. 39°. Reaktionszeit 6 Stdn. Roh-Schmp. 47–49°. Nach Umkristallisieren aus Petroläther und Sublimieren (60–80°, ca. 16 Torr) farblose Kristalle vom Schmp. 48–49° (korr., Berl-Block).

IR (KBr): CH 2955, 2925, 2875, 2860; –C≡N 2252/cm.

C₉H₁₃BrN₂ (229.1) Ber. C 47.19 H 5.72 Br 34.89 N 12.23
Gef. C 47.22 H 5.62 Br 34.70 N 12.31

3-Brom-3-phenyl-1.1-dicyan-propan (**3e**): Aus 10.1 g (70 mMol) **1** und 8.9 g (85 mMol) frisch dest. Styrol in 20 ccm Methylenchlorid. Höchste Temp. 35°. Reaktionszeit 5 Stdn. Schmp. des Eindampfdruckstandes nach Abpressen auf Ton 53–54° (enthielt nach dem NMR-Spektrum noch etwas Styrol). Aus Cyclohexan Schmp. 60.5–61.0° (Lit.¹⁰⁾: 59–60°).

Bromierung von N,N-Dimethylanilin mit **1**: Die nach Zusatz von 3.5 g (24 mMol) **1** in 30 ccm Benzol gelb gefärbte Lösung von 2.5 g (21 mMol) Dimethylanilin kochte man 0.5 Stdn. und versetzte den Abdampfdruckstand der nunmehr tief roten Lösung mit 50 ccm Petroläther. Das ausgeschiedene Öl verwarf man und extrahierte die violettrote Petrolätherlösung viermal mit 40 ccm 2n HCl. Nach Abstumpfen der vereinigten sauren Auszüge fielen 3 g 4-Brom-N,N-dimethylanilin (70%). Nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser durch Schmp., Misch-Schmp. und NMR-Spektrum identifiziert.

1.1-Dicyan-cyclopropane **4**, allgemeine Vorschrift: Die Additionsprodukte **3a–e** wurden zur Darstellung der Cyclopropanderivate **4a–e** in der Regel nicht isoliert, sondern gleich in der Reaktionslösung unter Kühlen und Rühren mit ca. 1.1 Mol.-Äquiv. Triäthylamin versetzt. Man rührte dann noch 10 Min., wusch je zweimal mit 2n HCl und Wasser und destillierte

²⁹⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Spittler für die schwierig durchzuführende Aufnahme des Spektrums.

das Lösungsmittel ab bis — unter allmählich vermindertem Druck — der Rückstand zu sieden begann. Beim Abkühlen erstarrte das fast reine (NMR-Spektrum) **4** (außer **4d**).

Tetramethyl-1.1-dicyan-cyclopropan (4a): Aus 8.0 g (55 mMol) **1**, 6.8 g (81 mMol) *Tetramethyläthen* (in 20 ccm Methylenchlorid) und 8.3 g (82 mMol) *Triäthylamin* in 25 ccm Methylenchlorid. Schmp. 51.5—52.0°.

IR (KBr)^{27a}): CH 2985, 2950, 2915; —C≡N 2222/cm.

C₅H₁₂N₂ (148.2) Ber. C 72.94 H 8.16 N 18.90 Gef. *) C 72.84 H 8.29 N 18.80

*) Je zweimal mit Petroläther und Methanol umkristallisiert und sublimiert (100°, ca. 16 Torr).

2.2.3-Trimethyl-1.1-dicyan-cyclopropan (4b): Aus 10.1 g (70 mMol) **1**, 9.8 g (140 mMol) *Trimethyläthen* (in 20 ccm Methylenchlorid) und 8.5 g (84 mMol) *Triäthylamin*. Ausb. 8.9 g rohes **4b** (95%) vom Schmp. 42—44°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther und Sublimieren (80°, ca. 16 Torr) farblose Kristalle vom Schmp. 45.0—45.5° (korr., Berl-Block).

IR (KBr)^{27a}): CH 2976, 2924, 2865; —C≡N 2232/cm.

C₈H₁₀N₂ (134.2) Ber. C 71.61 H 7.51 N 20.88 Gef. C 71.80 H 7.60 N 20.80

2.2-Dimethyl-1.1-dicyan-cyclopropan (4c): Aus 5.0 g (34 mMol) **1** in 30 ccm Methylenchlorid, *2-Methyl-propen* und 3.8 g (38 mMol) *Triäthylamin* (in 10 ccm Methylenchlorid): 3.9 g **4c** (94%). Nach zweifachem Umkristallisieren aus Petroläther und Sublimieren (80°, ca. 16 Torr) farblose Kristalle vom Schmp. 39.0—39.5° (korr., Berl-Block).

IR (KBr)^{27a}): CH 3096, 2985, 2924; —C≡N 2257/cm.

C₇H₈N₂ (120.2) Ber. C 69.87 H 6.71 N 23.32 Gef. C 69.9 H 6.80 N 23.44

2-n-Butyl-1.1-dicyan-cyclopropan (4d): Aus 10.1 g (70 mMol) **1**, 9.0 g (107 mMol) *Hexen-(1)* (in 20 ccm Methylenchlorid) und 8.5 g (84 mMol) *Triäthylamin* (in 20 ccm Methylenchlorid). Das Rohprodukt (9.7 g, 95%) wurde für die Analyse destilliert (Sdp. 129—130°, ca. 16 Torr, unkor.).

IR (Film)^{27a}): CH 3100, 3015, 2960, 2935, 2875, 2861; —C≡N 2245/cm.

C₉H₁₂N₂ (148.2) Ber. C 72.94 H 8.16 N 18.90 Gef. C 72.85 H 8.24 N 19.00

2-Phenyl-1.1-dicyan-cyclopropan (4e): Aus 10.1 g (70 mMol) **1**, 8.9 g (85 mMol) *Styrol* (in 20 ccm Methylenchlorid) und 7.55 g (75 mMol) *Triäthylamin* (in 20 ccm Methylenchlorid). Das Rohprodukt enthielt noch *Styrol* (NMR-Spektrum), das durch Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff beseitigt wurde: 11.0 g (94%) **4e** vom Schmp. 56.5—57.5°. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff und Sublimieren (90°, ca. 16 Torr) farblose Kristalle vom Schmp. 58.5—59.0° (korr., Berl-Block).

IR (KBr)^{27a}): CH 3106, 3058, 3012; —C≡N 2237/cm.

C₁₁H₈N₂ (168.2) Ber. C 78.55 H 4.79 N 16.66 Gef. C 78.63 H 4.82 N 16.52

2.2-Dimethyl-1-carbamoyl-1-cyan-cyclopropan (6): 1.86 g (9.3 mMol) *3-Brom-3-methyl-1.1-dicyan-butan (3c)* schüttelte man bis zur Lösung (ca. 10 Min.) mit 45 ccm 0.7*n* NaOH (ein kleiner Rückstand wurde verworfen). Der Methylenchloridextrakt lieferte nach Waschen (Wasser), Trocknen und Abdampfen 1.05 g (88%) kristallisiertes **6**, das nach viermaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan und Sublimieren (~16 Torr) bei 108.0—108.5° schmolz (korr., Berl-Block). **6** ist bei Raumtemp. gegen neutrale Kaliumpermanganat-Lösung beständig.

IR (KBr): Amid-NH 3401, 3185; CH 2985, 2915, 2865; —C≡N 2232/cm. NMR (CDCl₃, i. TMS = 0 ppm): —CH₃ —1.27 und —1.43, Cyclopropyl-CH₂ —1.36 und —1.89 (*J*_{gem} = 5 Hz), —NH₂ —6.61 ppm.

C₇H₁₀N₂O (138.2) Ber. C 60.85 H 7.30 N 20.28 O 11.58

Gef. C 61.09 H 7.31 N 20.22 O 11.70

[466/66]