

Rolf Appel, Roland Kleinstück und Klaus-Dieter Ziehn

Über die gemeinsame Einwirkung von Phosphinen und Tetrachlorkohlenstoff auf Ammoniak (Derivate), VI<sup>1)</sup>

## Notiz über eine neue Nitril-Synthese aus Aldoximen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

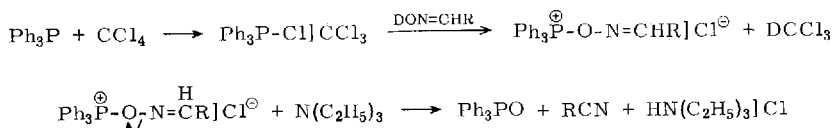
(Eingegangen am 5. März 1971)

Bei vorausgegangenen Untersuchungen wurde gefunden, daß die kombinierte Einwirkung von Triphenylphosphin (Tris-dimethylamino-phosphin) und  $\text{CCl}_4$  auf organische Säureamide (-thioamide) sehr geeignet ist, um aus diesen Verbindungen unter schonenden Bedingungen Wasser bzw.  $\text{H}_2\text{S}$  abzuspalten. Carbonsäureamide liefern hierbei in hoher Ausbeute Nitrile<sup>2)</sup>, Formamide Isocyanide<sup>3)</sup>, und *N,N'*-disubstituierte Harnstoffe Carbodiimide<sup>4)</sup>.

Es lag nahe, diese Methode auch auf Aldoxime zu übertragen, die bekanntlich durch andere wasserabspaltende Mittel, wie z. B. Essigsäureanhydrid<sup>5)</sup>, Thionylchlorid<sup>6)</sup> oder Phosphorpentoxid<sup>7)</sup>, in Nitrile überführbar sind.

An drei Beispielen, nämlich Acetaldoxim, Benzaldoxim und Zimtaldoxim, konnten wir die Leistungsfähigkeit der Phosphin/ $\text{CCl}_4$ -Methode bestätigen. Über die präparativen Daten unterrichtet die Tabelle.

Wie Versuche mit am Sauerstoff deuteriertem Acetaldoxim zeigten, entstammt das Proton des neben dem Nitril und Phosphinoxid gebildeten Chloroforms ausschließlich der OH-Bindung. Wir schließen daraus auf folgenden Reaktionsverlauf:



Die danach zu fordernde Chloroformmenge erreichte allerdings nur maximal 60%, woraus auf eine Nebenreaktion des durch Umlagerung gebildeten Trichlormethyltriphenylphosphoniumchlorids,  $\text{Ph}_3\text{PCCl}_3\text{Cl}$ , geschlossen wird, wie sie ausführlich bei der Nitrilsynthese aus Carbonsäureamiden<sup>2)</sup> von uns diskutiert worden ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Unterstützung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: R. Appel, B. Blaser, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. **104**, 1847 (1971).

<sup>2)</sup> R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. **104**, 1030 (1971).

<sup>3)</sup> R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Angew. Chem. **83**, 143 (1971).

<sup>4)</sup> R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. **104**, 1335 (1971).

<sup>5)</sup> S. Gabriel und R. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 2338 (1881).

<sup>6)</sup> Ch. Moureu, Bull. Soc. chim. France [3] **11**, 1067 (1894).

<sup>7)</sup> R. Scholl und J. Adler, Mh. Chem. **39**, 240 (1918).

### Beschreibung der Versuche

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Äquimolare Mengen *Aldoxim*,  $\text{CCl}_4$ , *Triäthylamin* und *Triphenylphosphin* (hiervon ein 20proz. Überschuß) werden in 1,2-Dichlor-äthan gelöst (jeweils 0.1 Mol in 50 ccm) und 2.5 Stdn. unter Rühren auf 60° erwärmt. Man destilliert das Lösungsmittel und Chloroform bei schwach vermindertem Druck ab und extrahiert den Rückstand 5mal mit Petroläther oder Petroläther/Äther (5:1) (Tab.). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand fraktioniert. Acetonitril und Chloroform wurden durch quantitative Auswertung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Destillate bestimmt.

Präparative Daten: Alle Angaben beziehen sich auf 50 mMol-Ansätze, Lösungsmittel 1,2-Dichlor-äthan

Aldoxim	Nitril	Sdp./ Torr Brechungs- index	Ausb. Nitril g (%)	Ausb. $\text{CHCl}_3$ g (%)	Extraktionsmittel
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{NOH}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	—	1.76 (86)	3.51 (59)	—
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{NOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	70–71°/10	4.1 (80)	3.45 (58)	Petroläther 30–50°
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{NOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$	130–132°/8 $n_D^{18}$ 1.5944	5.65 (88)	3.85 (64)	Petroläther 30–50°/ Äther (5:1)

[79/71]