

Trimethylsilylcyanid als Umpolungsreagens, VIII<sup>1)</sup>

## Derivate des 2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitrils. Synthesen und allgemeine Eigenschaften<sup>2)</sup>

Ulrich Hertenstein<sup>3)</sup>, Siegfried Hünig\*, Helmut Reichelt<sup>4)</sup>  
und Rainer Schaller<sup>5)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 21. April 1981

---

Durch Synthesen auf den Wegen A – H sind sehr verschiedenartige Derivate der neuartigen Titelverbindung **7** zugänglich (Tab. 2 und 3). Der Einfluß von Substituenten und Reaktionsweg auf das *E/Z*-Verhältnis (NMR) wird diskutiert. Durch Ersatz der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe in **7** durch RCO– und MeSO<sub>2</sub>– werden weitere Alkene mit Donor- (O–X) und Acceptor-Gruppen (CN) am gleichen C-Atom zugänglich. Deren gegenläufige Wirkung auf das β-C-Atom wird aus den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signalen abgeschätzt.

### Trimethylsilyl Cyanide – A Reagent for Umpolung, VIII<sup>1)</sup>

#### Derivatives of 2-(Trimethylsiloxy)-2-propenenitrile. Syntheses and General Properties<sup>2)</sup>

Rather different derivatives of the new title compound **7** were synthesized by routes A – H (Table 2 and 3). The effects of substituents and reaction routes on the *E/Z* ratios (NMR) is discussed. Replacement of SiMe<sub>3</sub> in **7** by RCO– and MeSO<sub>2</sub>– yields other alkenes with donor (O–X) and acceptor groups (CN) at the same C-atom. Their opposite effects on the β-C-atom is estimated from the corresponding <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR signals.

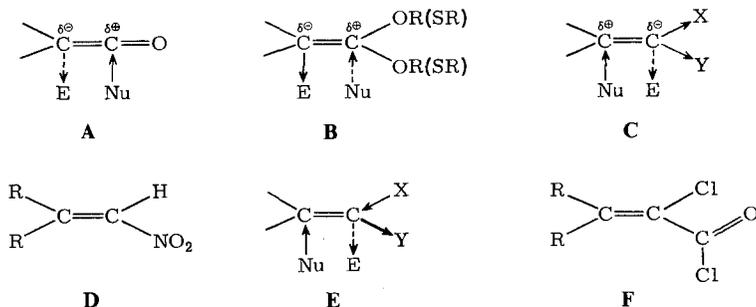
---

## A. Einführung

Wegen ihrer hohen Reaktivität unter milden Bedingungen sind Ketene **A** willkommene Reaktionspartner, die aber eben aus diesem Grunde oftmals nicht in freier Form eingesetzt werden können<sup>6)</sup>. Man ist dann häufig auf verkappte Ketene angewiesen, von denen die Keten(thio)acetale **B** die bekanntesten sind<sup>6b,7)</sup>. In diesen Verbindungen ist zwar das wirksame Polaritätsmuster an den Keten-C-Atomen erhalten geblieben, aber an die Stelle der hohen Reaktivität gegenüber Nucleophilen (**A**) tritt nun eine solche gegenüber Elektrophilen (**B**): Die elektronenarme C=C-Bindung ist in eine elektronenreiche verwandelt worden. Daß sich damit auch das Verhalten bei thermischen und photochemischen Cycloadditionen ändert, versteht sich von selbst<sup>8)</sup>.

Es sollten sich aber auch elektronenarme Ketenäquivalente mit umgepolter Polarität vom Typus **C** aufbauen lassen, wenn X und Y starke Elektronenacceptoren sind, wobei sich ferner durch ihre Verdrängung aus dem Reaktionsprodukt die Carbonylfunktion leicht regenerieren lassen muß. Diesem Ziel kommt wohl das für Cycloadditionen<sup>9)</sup> und Michael-Reaktionen<sup>10)</sup> eingesetzte Nitroethylen (**D**, R = H) am nächsten, für das aber verallgemeinerbare Synthesen fehlen.

Chem. Ber. 115 (1982)



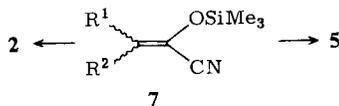
Eine abgeschwächte Variante von **C** liegt in **E** vor, wenn der Elektronenacceptor Y den Donator X deutlich an Wirkung übertrifft. Für **F** ( $R = H$ ), die bisher aktivste Verbindung dieser Art<sup>11)</sup>, existieren ebenfalls keine allgemeinen Synthesen, abgesehen davon kann es wegen der hohen Carbonylaktivität nur für Cycloadditionen und nicht für Reaktionen mit Nucleophilen eingesetzt werden. (Auf die Konsequenzen der Typen **B**, **C** und **E** für Radikalreaktionen sei hingewiesen<sup>12)</sup>.)

Die verschiedenen Forderungen an umgepolte Ketenäquivalente vom Typ **E** scheinen sich am ehesten mit  $\alpha$ -substituierten Derivaten von Propennitrilen, Typ **G**, (teilweise) erfüllen zu lassen, wie die Zusammenstellung der bisher literaturbekanntesten Typen **1**–**6** zeigt (Tab. 1).

Tab. 1. Literaturbekannte  $\alpha$ -substituierte Derivate von Propennitrilen, Typ **G**  $R^1R^2C=C \begin{matrix} X \\ \diagup \\ \diagdown \\ CN \end{matrix}$

	X	1 Cl	2 OSO <sub>2</sub> R	3 OR	4 SR	5 OCOR	6 NR <sup>1</sup> R <sup>2</sup>
Allgemeine Synthese		(-) <sup>13)</sup>	- <sup>14)</sup>	+ <sup>15a)</sup>	+ <sup>15)</sup>	+ <sup>16)</sup>	+ <sup>17)</sup>
Reaktivität bei Cycloadditionen, gegen Nucleophile und/oder Radikale		+ <sup>9)</sup>	?	(+) <sup>12)</sup>	(+) <sup>12)</sup>	(+) <sup>9)</sup>	(+) <sup>12,18)</sup>
Regenerierbarkeit der Carbonylfunktion		(+) <sup>9)</sup>	?	+	+	+	+ <sup>19)</sup>

Die vorliegende Mitteilung berichtet nun über einen weiteren Vertreter des Typs **G**, die neue Verbindungsklasse **7**<sup>2)</sup>. Es werden hier verschiedene Synthesen für **7** beschrieben, sowie dessen allgemeine Eigenschaften und die präparativ wichtige Umwandlung in **2** und **5**.



Das reaktive Verhalten, welches erwartungsgemäß dem von **3** ähnelt, bleibt, zusammen mit den Reaktionen von **2** und **5**, einer folgenden Mitteilung vorbehalten.

## B. Synthesen der 2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitrile **7**

Alle Synthesewege benutzen Edukte, in denen das C-Gerüst der Keten-Einheit bereits enthalten ist. Das entscheidende Reagens ist Trimethylsilylcyanid (**8**)<sup>20)</sup>, dessen Fähig-

keit, sich an Carbonylgruppen zu addieren, 1973 unabhängig voneinander praktisch gleichzeitig von drei Arbeitskreisen beschrieben wurde<sup>21-23</sup>). Auf dieser Reaktionsweise fußen die Wege A und B der Synthese von **7**, die zusammen mit den anderen durchgeführten Darstellungsweisen im folgenden näher erläutert werden. Eine Übersicht über sämtliche auf den Wegen A – H bisher erhaltenen Derivate von **7** enthalten Tab. 2 und 3.

### 1. Synthesen mit Ketenen (Weg A)

Trimethylsilylcyanid (**8**) addiert sich bei Raumtemperatur rasch und quantitativ an die Ketene **9aa** ( $R^1 = R^2 = H$ ), **9yy** ( $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ) und **9δδ** ( $R^1 = R^2 = CF_3$ ). Die Derivate **7** entstehen also nicht nur aus den stabilen Ketenen **9yy** und **9δδ**, sondern auch aus dem dimerisierungsfreudigen Keten **9aa**, das pyrolytisch aus Aceton erzeugt wird (vgl. hierzu den Schritt **9** → **7** in Schema 1). Durch Pyrolyse von Propionsäureanhydrid erzeugtes Methylketen dimerisierte unter den angewandten Bedingungen (Säurekatalyse?), bevor es mit **8** reagierte<sup>5</sup>). Mit der glatten Bildung von **7** gehört **8** zu den wenigen Reagentien, die Ketene an der CO-Gruppe so angreifen, daß im Endprodukt die C = C-Bindung erhalten bleibt<sup>24</sup>).

### 2. Synthesen mit Carbonsäurechloriden. „Dehydrohalogenierungsmethode“ (Weg B)

Bekanntlich lassen sich Ketene „in situ“ am bequemsten durch Deprotonierung von Carbonsäurechloriden (**10**) mit tertiären Aminen erzeugen. Allerdings addieren sich nur wenige Reaktanden rasch genug, um mit der unter diesen Bedingungen besonders bevorzugten Dimerisierung konkurrieren zu können<sup>6</sup>). Zu diesen Reagentien gehört **8**, das **9** sowohl in Tetrachlorkohlenstoff (Weg B<sub>1</sub>) als auch in Tetrahydrofuran (Weg B<sub>2</sub>) in meist hohen Ausbeuten zu den gewünschten Nitrilen **7** abfängt. Allerdings ist nicht auszuschließen, daß die Reaktion teilweise über die Acylcyanide **11** läuft (s. u.). Unabhängig davon liegt eine sehr bequeme und flexible Methode zur Darstellung der Verbindungsklasse **7** vor (Schema 1:  $R^1 = \text{Alkyl}$ ,  $R^2 = H$ ).

### 3. Synthesen über Acylcyanide (Wege C – E)

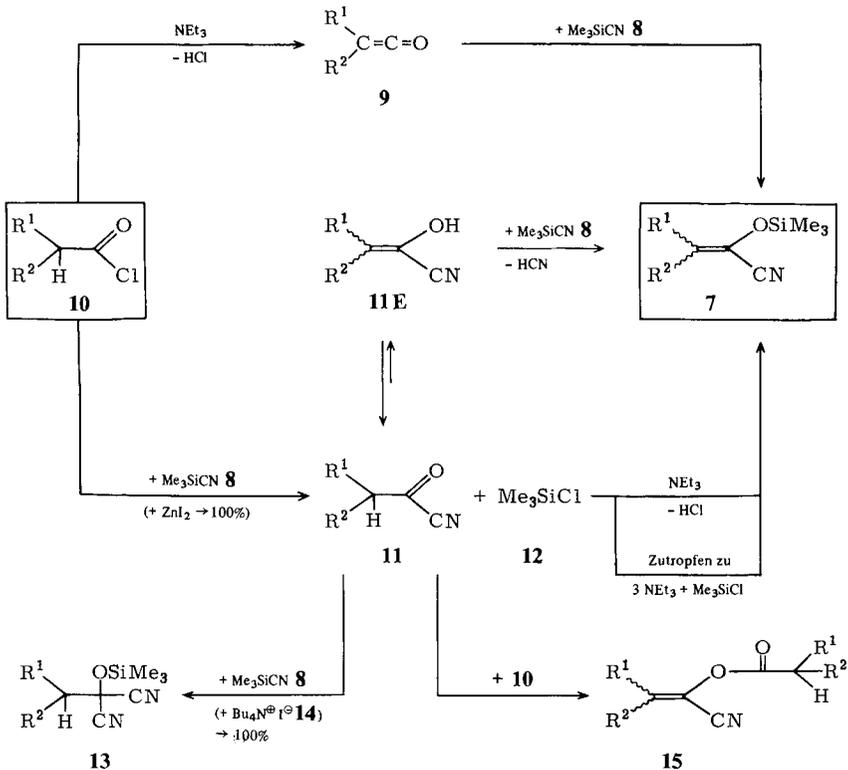
Wird die Acidität des  $\alpha$ -Protons in den hochreaktiven aliphatischen Acylcyaniden **11** durch Phenylgruppen oder Halogen gesteigert, so kommt es offenbar zu einer geringfügigen Enolisierung (**11E**), denn diese Verbindungen reagieren bereits ohne Basenzusatz mit weiterem Trimethylsilylcyanid (**8**) quantitativ zum gewünschten **7** (Weg C). In den übrigen Fällen läßt sich die Silylenoletherbindung meist glatt mit Chlortrimethylsilan/Triethylamin erzeugen (Weg D, E). Dieser Weg gewinnt erst durch eine neue Synthese für Acylcyanide an Bedeutung, die unabhängig von uns<sup>3,5,25</sup>) auch von *Simchen* und *Herrmann*<sup>26</sup>) gefunden wurde. Sie nutzt die von *Sundermeyer*<sup>22</sup>) für Chlorkohlensäureester beschriebene Reaktion aus, nach der sich allgemein Carbonsäurechloride mit **8** glatt in Stunden bis Tagen in ein Gemisch von Acylcyaniden **11** und Chlortrimethylsilan (**12**) verwandeln, eine Umsetzung, die sich bequem IR-spektroskopisch verfolgen läßt.

Bei stark protonenaktiven Acylcyaniden setzt allmählich die schon beschriebene Folgereaktion zu **7** ein. Im „Normalfall“ wird die entstandene Reaktionsmischung<sup>27</sup>) ledig-

lich mit Triethylamin versetzt, um zu **7** zu gelangen (Weg D und E<sub>1</sub>, vgl. aber E<sub>2</sub>). Dagegen treten bei zu geringer H-Acidität der Acylcyanide, wie sie allgemein bei Dialkylacetylcyaniden vorliegt, nach Weg E<sub>1</sub> Nebenprodukte auf. Eine genauere Studie<sup>4)</sup> am Isobuttersäurechlorid (**10bb**) ergab folgendes Bild:

Versucht man nach Weg B (Schema 1, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>) aus Isobuttersäurechlorid, **8** und Triethylamin **7bb** zu erzeugen, so isoliert man mit 55–69% Ausbeute ein Produktgemisch, das neben **7bb** noch 20–40% **13** (<sup>1</sup>H-NMR) enthält und im IR-Spektrum noch unverbrauchtes Säurechlorid **10** sowie den Enolester **15** erkennen läßt.

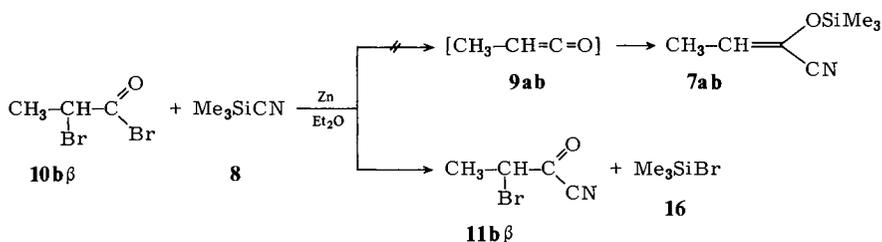
Schema 1



Damit wird deutlich, daß die Umsetzung nicht nur über das Keten **9** sondern zu einem erheblichen Teil über das Acylcyanid **11** gelaufen sein muß. Die Addition von **8** an Acylcyanide ist bereits bekannt, sie verläuft für Trifluoracetylcyanid so rasch, daß nur dieses Addukt zu isolieren ist<sup>22)</sup>. Da in unserem Fall ein Teil des stöchiometrisch eingesetzten **8** durch die Bildung von **13** verloren geht, vermag noch vorhandenes Säurechlorid **10** das Acylcyanid **11** in Gegenwart des Triethylamins in **15** umzuwandeln. Auch dieser Reaktionstyp ist bereits beschrieben<sup>16)</sup> (vgl. **5**; s. u.). Um hohe Ausbeuten an **7bb** zu erzielen, muß man also **10** und **8** zunächst quantitativ zum Acylcyanid **11bb** umsetzen und bei der Folgereaktion mit Chlortrimethylsilan (**12**) für eine rasche Deprotonierung sorgen.

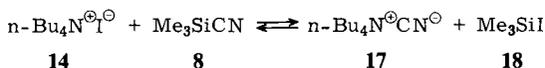
Aber bereits Isobuttersäurechlorid ist so reaktionsträge, daß in einer 1 : 1-Mischung mit **8** dieses erst nach 100 h bei Raumtemperatur verbraucht ist (IR), das Produkt aber neben dem erwünschten **11** noch **13** und **10** enthält. Jedoch 0.006 Äquivalente Zinkiodid<sup>28)</sup> (aber nicht Aluminiumchlorid) beschleunigen den ersten Schritt so stark, daß nach 20 h bei Raumtemperatur bzw. nach 30 min bei 100°C quantitativ **11bb** entstanden ist.

Wie stark dieser Effekt ist, demonstriert die Reaktion von **10bb** mit **8** in Gegenwart von Zink.



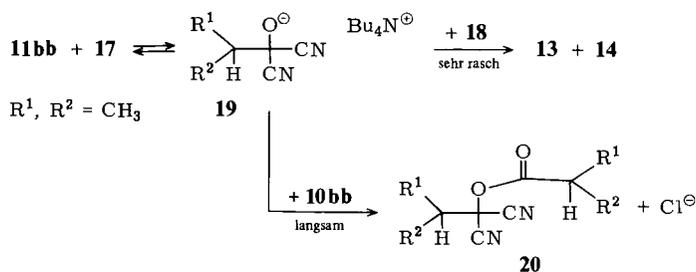
Anstelle des nach *Staudinger*<sup>29)</sup> zu erwartenden Ketens **9ab**, das mit **8** zu **7ab** reagieren sollte, bildet sich laut IR-Spektrum quantitativ das Acylcyanid **11bb**. Dessen Bildung dürfte durch Spuren Zinkbromid und durch das laufend entstehende Bromtrimethylsilan (**16**) beschleunigt werden, von dem bekannt ist, daß es die Acylcyanidbildung katalysiert<sup>26)</sup>.

Die entscheidende Rolle muß hier dem Zink-Ion als Enolisierungskatalysator zukommen und nicht den Halogenid-Ionen. Versetzt man nämlich eine 1 : 1-Mischung von **10bb** und **8** mit 0.012 Äquivalenten Tetrabutylammonium-iodid (**14**), so wird in exothermer Reaktion **8** bereits in 20 min unter ausschließlicher Bildung des Folgeproduktes **13bb** verbraucht. Dieses läßt sich in 78% Ausbeute destillativ isolieren, wenn **10bb** und **8** im Verhältnis 1 : 2 eingesetzt werden. Hier liegt die produktbestimmende Beschleunigung also eindeutig bei Schritt **11** + **8** → **13**. Diese wird möglicherweise von dem vorgelagerten Gleichgewicht **14** + **8** ⇌ **17** + **18** bestimmt.



Tetrabutylammonium-cyanid (**17**) hat sich als besonders aktives Nucleophil im aprotischen Solvens erwiesen<sup>30)</sup>, und von Iodtrimethylsilan (**18**) wurde kürzlich bekannt, daß es um den Faktor  $\approx 10^{10}$  rascher mit Enolatsauerstoff reagiert als Chlortrimethylsilan (**12**)<sup>31)</sup>. Damit läßt sich die katalysierte Bildung von **13** nach Schema 2 formulieren.

Schema 2

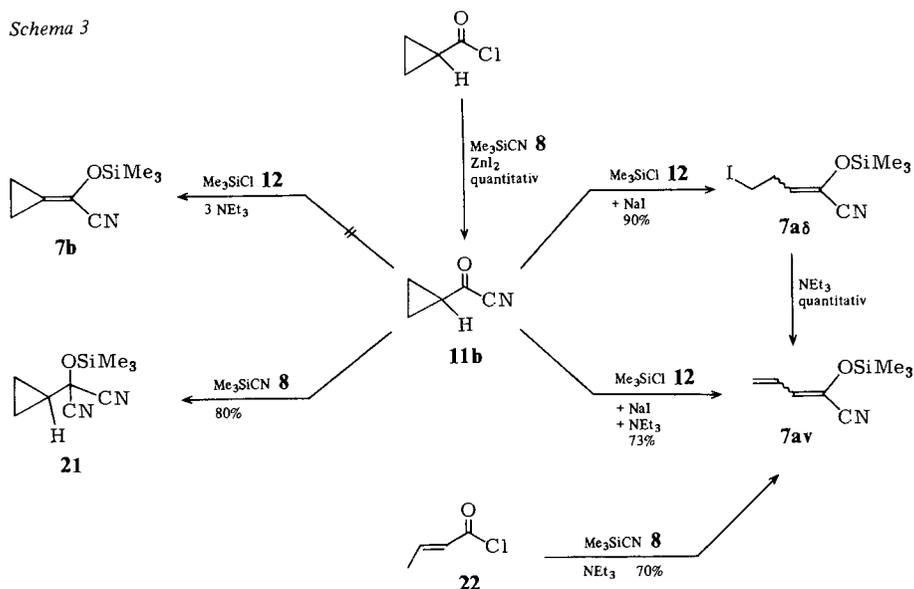


Dabei muß allerdings **18** die Zwischenstufe **19** sehr rasch zu **13** abfangen, da durch Cyanid-Ionen die bekannte Bildung von „Dimeren“ (**20**) aus Acylcyaniden ausgelöst wird<sup>32</sup>), die hier völlig unterbleibt.

Das gewünschte Ziel, die Isolierung von reinem **7bb**, wurde schließlich dadurch erreicht, daß das Reaktionsgemisch aus Acylcyanid **11bb** und **12** zu überschüssigem Triethylamin getropft wurde (nicht umgekehrt!), das noch zusätzliches **12** enthielt. Dieser Weg E<sub>2</sub> (Schema 1) läßt sich verallgemeinern, wie Tab. 3 zeigt.

Einen Sonderfall stellt das Cyclopropancarbonsylnitril (**11b**) dar, bei dem infolge viel zu geringer Protonenaktivität<sup>33</sup>) auch auf Weg E<sub>2</sub> kein Enolderivat **7b** entsteht. Dagegen läßt sich **8** glatt an die Carbonylgruppe von **11b** zu **21** addieren (Schema 3).

Schema 3



Sehr bemerkenswert verläuft die Reaktion von **11b** mit **12** in Gegenwart von 1 Äquivalent Natriumiodid. Unter Ringöffnung entsteht das Nitril **7ad**. Offenbar ist hier intermediäres Iodtrimethylsilan (**18**) im Spiele<sup>34</sup>), das, wie für Cyclopropylketone bereits beschrieben<sup>35</sup>), unter 1,5-Addition reagiert. Ist außerdem Triethylamin anwesend, so isoliert man direkt das konjugiert ungesättigte Nitril **7av**, das auch quantitativ aus **7ad** gewonnen werden kann. Da Crotonsäurechlorid (**22**) mit tertiären Aminen zum Vinylketen reagiert<sup>6</sup>), kann **7av** auch aus **22** auf Weg B erhalten werden.

#### 4. Synthesen durch Umwandlung von 2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitrilen (Weg F)

Durch Substitution des Halogens in  $\alpha$ -Chloracrylnitril (**1**) durch Trimethylsilanol in Gegenwart von Triethylamin soll der Grundkörper **7aa** in 95% Ausbeute entstehen<sup>36</sup>). Allerdings konnten wir diese Reaktionsfolge nicht reproduzieren.

Dagegen ließ sich die von Silylenolethern bekannte Bromierung zu  $\alpha$ -Bromcarbonylverbindungen<sup>37</sup>) auf **7** übertragen. Hier wie dort spaltet das Primäraddukt sofort Brom-

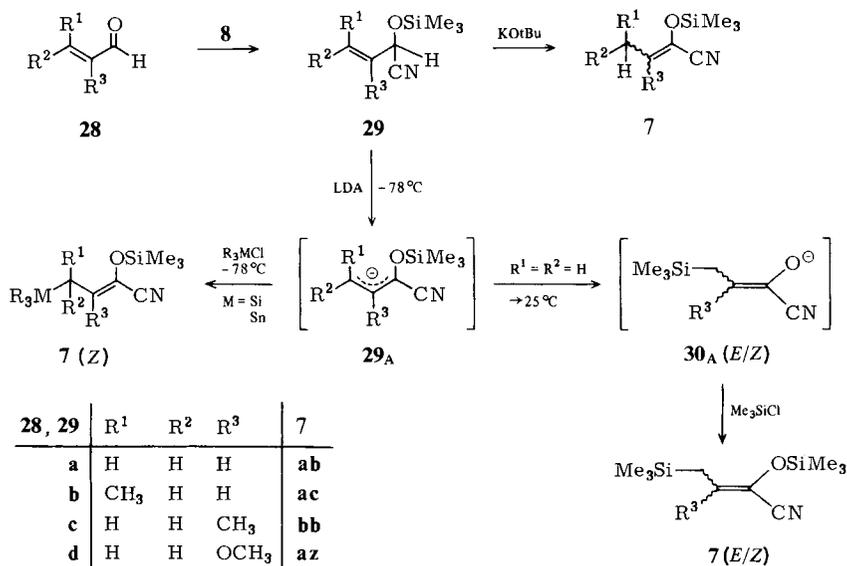


**25b** wurde deshalb bei  $-78^\circ\text{C}$  mit Lithium-diisopropylamid, von dem bekannt ist, daß es die Trimethylsilylgruppe nicht angreift, in **7aa** übergeführt. Die Methode ist mit einem prinzipiellen Nachteil behaftet, wenn am  $\beta$ -C-Atom des Halogenaldehyds noch Wasserstoff steht: Diese Aldehyde enolisieren leicht, so daß die Ausbeute an Addukt **25** infolge der Bildung von Silylenolethern, wie z. B. **27**, sinkt.

### 6. Synthesen mit $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden (Weg H)

Die Addukte **29** aus **8** und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde **28**<sup>40)</sup> sind Isomere der entsprechenden Propennitrile **7**. Da **29** über ein bewegliches Proton verfügt, sollte es unter Basenkatalyse in das zweifellos energieärmere, konjugierte **7** übergehen. Tatsächlich lagert sich **29a** in HMPT auf Zusatz von etwas Kalium-*tert*-butylat in wenigen Sekunden in **7ab** um, wesentlich rascher als Allyl-alkylether<sup>41)</sup> (Schema 4, Weg H 1). Bisher gelang es jedoch nicht, diese Reaktion auf alkylierte Derivate wie **29b** und **29c** zu übertragen. Ob die in der Literatur beschriebene glatte Umlagerung von **29d** in **7az** mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (82%)<sup>42)</sup> sich zu einer allgemeinen Reaktion mit geeigneten Übergangskatalysatoren ausbauen läßt, bleibt noch zu prüfen. Das aus **29** mit LDA quantitativ entstehende Anion **29<sub>A</sub>** wird von Alkylierungsmitteln in der überwiegenden Zahl der Fälle ausschließlich in 1-Stellung angegriffen<sup>40)</sup>. Chloralkylsilane und -stannane greifen jedoch das ambidente Anion **29<sub>A</sub>** bevorzugt in 3-Stellung an, so daß Derivate von **7** gebildet werden, die eine Silyl- oder Stannylgruppe tragen; dabei entsteht das reine Z-Isomere (Weg H 2).

Schema 4



Läßt man jedoch das Anion **29<sub>A</sub>** in Lösung auf Raumtemperatur erwärmen, so lagert es in das Anion **30<sub>A</sub>** um, das z. B. mit Chlortrimethylsilan zu einem *E/Z*-Gemisch von **7** silyliert werden kann<sup>43)</sup> (Weg H 3). **29<sub>A</sub>** und **30<sub>A</sub>** sind unter den Bedingungen konfigurationsstabil<sup>43,44)</sup>.

Tab. 2. Ausbeuten und *E/Z*-Verhältnisse der auf den Wegen A–H dargestellten 3-monosubstituierten 2-(Trimethylsilyloxy)-2-propennitrile (**7a**) sowie für die Zuordnung der *E/Z*-Verhältnisse bedeutsame <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten

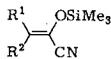
Nr. 7	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. [%] (Weg) <sup>a</sup>	Z E	C <sup>1</sup> δ [ppm]	J <sub>H<sup>3</sup>C<sup>1</sup></sub> [Hz]	H <sup>3</sup> δ [ppm]	H <sup>4</sup> δ [ppm]
aa	H	H	96; 70; 88; 40 (A) (B <sub>1</sub> ) (E <sub>1</sub> ) (G)	—	b)	b)	5.08	—
ab	CH <sub>3</sub>	H	70; 71; 94; 94 (B <sub>1</sub> ) (B <sub>2</sub> ) (E <sub>1</sub> ) (H1) <sup>c</sup>	65	116.2	2.0	5.59	1.70
ac	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	87; 65 (B <sub>1</sub> ) (E <sub>1</sub> )	35	114.3	10.6	5.66	1.84
ad	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92; 81 (B <sub>1</sub> ) (E <sub>1</sub> )	72	116.2	4.4	5.45	2.06
ae	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	70 (B <sub>1</sub> ) (E <sub>1</sub> )	28	114.7	11.0	5.59	2.26
af	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	8 (B <sub>1</sub> ) (E <sub>1</sub> )	92	116.6	4.4	5.37	2.82
ag	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	70 (B <sub>1</sub> )	8	—	—	5.51	2.88
ah	n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	30 (B <sub>1</sub> )	70	b)	b)	5.55	d)
ai	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	H	90 (B <sub>1</sub> )	100	116.5	5.1	5.23	—
aj	CH <sub>2</sub> =CH-CH(CH <sub>3</sub> )-	H	95; 75 (B <sub>1</sub> ) (E <sub>1</sub> )	82	b)	b)	5.45	d)
ak	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	18 (B <sub>1</sub> ) (E <sub>1</sub> )	18	b)	b)	5.58	d)
al	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-	H	95 (B <sub>1</sub> )	82	b)	b)	5.46	d)
am	MeO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	77; 71 (B <sub>1</sub> ) (B <sub>2</sub> )	88	116	—	5.52	2.92
an	MeO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	54 (B <sub>1</sub> )	12	—	—	—	—
ao	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	H	87; 88 (B <sub>1</sub> ) (B <sub>2</sub> )	60	116.3	4.4	5.62	3.47
ap	CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	62 (B <sub>1</sub> )	40	114.8	9.0	5.75	3.55
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-	72 (B <sub>2</sub> )	65	116.2	3.7	5.61	3.90
		MeO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	88 (B <sub>1</sub> )	35	114.7	11.0	5.78	4.00
		H	75; 70 (B <sub>1</sub> ) (E <sub>1</sub> )	70	b)	b)	5.67	3.17
		CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	51 (B <sub>1</sub> )	30	b)	b)	5.74	3.23
		CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub>	30 (B <sub>1</sub> )	70	b)	b)	5.35	—
				30	115.4	5.1	5.65	3.98
				30	113.8	11.0	5.58	4.03
				70	116.0	4.4	5.61	3.15
				30	114.4	11.3	5.53	3.21

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. [%] (Weg) <sup>a)</sup>	Z E	C <sup>1</sup> δ [ppm]	J <sub>H<sup>13</sup>C<sup>1</sup></sub> [Hz]	H <sup>3</sup> δ [ppm]	H <sup>4</sup> δ [ppm]
aq	Me <sub>2</sub> HSi(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H <sup>e)</sup>	80 (H2)	100	b)	b)	5.57	1.65
ar	Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub>	H <sup>e)</sup>	85; 89 (H3) (H2) <sup>e)</sup>	80	116.7	4.4	5.58	1.63
au	Me <sub>3</sub> SnC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	H <sup>e)</sup>	61 (H2)	20	115.1	11.0	5.73	1.66
av	CH <sub>2</sub> =CH-	H	70; 73 <sup>e)</sup> (B <sub>1</sub> ) <sup>h)</sup>	100	b)	b)	5.49	-
aw	Et-CH=CH-	H	60 (B <sub>1</sub> )	d)	b)	b)	4.95 - 6.80 (m)	d)
ay	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	90; 80; 82 (B <sub>1</sub> ) (C) (E <sub>1</sub> )	100	116.9	5.1	5.28 - 5.49 (m)	-
az	CH <sub>3</sub> O	H	75; 65 (B <sub>1</sub> ) (B <sub>2</sub> )	72	116.7	2.2	6.21	-
aa	Cl	H	5; 83; 68; 35 (B <sub>1</sub> ) (C) (E <sub>1</sub> ) (F)	28	113.8	-	6.68	-
ab	Br	Cl	5; 88; 42; 91 (B <sub>1</sub> ) (C) (E <sub>1</sub> ) (F)	≈95	114.2	2.9	6.19	-
ay	I	H	55; 64 (B <sub>1</sub> ) (F)	≈5	-	-	6.20	-
aδ	ICH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	90 <sup>g)</sup>	100	b)	b)	6.19	-
	H	ICH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>		76	b)	b)	5.48	d)
				24	b)	b)	5.61	

a) Zur Synthese werden die im Text näher beschriebenen Wege A - H verwendet: (A): Umsetzung freier Ketene mit **8**; (B): Dehydrohalogenierungsmethode, (B<sub>1</sub>) in CCl<sub>4</sub>, (B<sub>2</sub>) in THF; (C): Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit 2 Moläquiv. **8** ohne weiteren Basenzusatz; (D): Umsetzungen isolierter Acylcyanide mit Chlortrimethylsilan und Base; (E): „in situ“ erzeugte Acylcyanid-Chlortrimethylsilan-Mischung mit Base umgesetzt (E<sub>1</sub> normales Verfahren; E<sub>2</sub> inverses Verfahren); (F): Umwandlung von **7**; (G): HCl-Abspaltung aus α-Chlor-O-silylcyanhydrinen (**25**); (H): aus α,β-ungesättigten Aldehyden durch (H1): Zusatz von katalytischen Mengen KOtBu, (H2): Silylierungen bzw. Stannylierung des ambidenten Anions **29**<sub>A</sub> oder (H3): Über eine 1,4-O → C-Silylgruppenwanderung<sup>40,49</sup>. - b) Keine Meßdaten vorhanden. - c) Es entsteht bei diesem Vorgehen das reine Z-Isomere. - d) Nicht zugeordnet. - e) Aus der Dissertation M. Öller, Univ. Würzburg 1979 (vgl. Lit. 40-43). - f) Aus Crotonsäurechlorid. - g) Aus Cyclopropancarbonylchlorid unter Zusatz von 1 Äquiv. Natriumiodid (siehe Exp. Teil).

Tab. 3. Ausbeuten und *E/Z*-Verhältnisse der auf den Wegen A–H dargestellten 3-disubstituierten 2-(Trimethylsilyloxy)-2-propennitrile (7) sowie für die Zuordnung der *E/Z*-Verhältnisse bedeutsame  $^1\text{H}$ -NMR-Daten



Nr. 7	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. [%] (Weg) <sup>a</sup>	Z E	H <sup>4</sup> δ [ppm]
bb	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	85 (E <sub>2</sub> )	– –	1.91 1.76
bc	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	68; 15; 79 (B <sub>2</sub> ) (D) (E <sub>2</sub> )	50 50	1.82 <sup>b</sup> 1.65 <sup>b</sup>
bi	CH <sub>2</sub> =CH–CH <sub>2</sub> – CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> =CH–CH <sub>2</sub> –	44 (B <sub>1</sub> )	50 50	1.85 <sup>b</sup> 1.68 <sup>b</sup>
bk	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	85 (E <sub>2</sub> )	50 50	1.83 <sup>b</sup> 1.65 <sup>b</sup>
bm	EtO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>c</sup> EtO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	68 (H) <sup>d</sup>	84 16	1.93 <sup>b</sup> 1.72 <sup>b</sup>
bq	Me <sub>2</sub> HSiCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>c</sup>	79 (H <sub>2</sub> )	100	1.94 <sup>b</sup>
br	Me <sub>2</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>c</sup> Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub>	82; 84 (H <sub>3</sub> ) (H <sub>2</sub> ) <sup>e</sup>	60 40	1.87 <sup>b</sup> 1.72 <sup>b</sup>
bs	Et <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>c</sup>	95 (H <sub>2</sub> )	100	1.88 <sup>b</sup>
bt	Me <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>c</sup>	72 (H <sub>2</sub> )	100	1.90 <sup>b</sup>
bv	H <sub>2</sub> C=CH– CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>c</sup> H <sub>2</sub> C=CH–	80 (H) <sup>f</sup>	g)	1.94 <sup>b</sup> 1.80 <sup>b</sup>
bx	CH <sub>3</sub> O–CH=CH– CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>c</sup> CH <sub>3</sub> O–CH=CH–	62 (H) <sup>f</sup>	62 38	1.97 <sup>b</sup> 1.83 <sup>b</sup>
ba	Cl CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> Cl	40; 63; 85 (B <sub>1</sub> ) (C) (E <sub>1</sub> )	79 21	2.30 2.11
bβ	Br CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> Br	20 <sup>h</sup> ; 85; 88; 100 <sup>h</sup> (B <sub>1</sub> ) (C) (E <sub>1</sub> ) (F)	76 24	2.44 2.21
bγ	I CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> I	75 <sup>h</sup> ; 50; 100 <sup>h</sup> (B <sub>1</sub> ) (C) (E <sub>1</sub> )	84 16	2.65 2.45
dβ	Br i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	50; 70; 89 (B <sub>1</sub> ) (C) (F)	64 36	3.02
yy	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	30 <sup>h</sup> ; 30 <sup>h</sup> ; 100 <sup>h</sup> (A) (B <sub>1</sub> ) (C)	–	–
αα	Cl	Cl	70 (G)	–	–
δδ	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	90 (A)	–	–
a		– [CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> –	82; 87 (B <sub>1</sub> ) (E <sub>2</sub> )	–	2.05 2.42

<sup>a</sup>) Siehe Fußnote <sup>a</sup>) in Tab. 2. – <sup>b</sup>) Es wird die Verschiebung der zur Isomerenzuordnung geeigneten Protonen der CH<sub>3</sub>-Gruppe angegeben. – <sup>c</sup>) Aus der Dissertation M. Öller, Univ. Würzburg 1979 (vgl. Lit. <sup>40</sup>,<sup>43</sup>). – <sup>d</sup>) Entsteht durch CN<sup>⊖</sup>-katalysierte Umlagerung des isomeren *O*-Silylcyanhydrins des α,β-ungesättigten Aldehyds<sup>40b</sup>). – <sup>e</sup>) Es entsteht bei diesem Vorgehen das reine *Z*-Isomere. – <sup>f</sup>) Entsteht durch 1,4-Eliminierung<sup>40b</sup>). – <sup>g</sup>) Nicht zugeordnet. – <sup>h</sup>) IR-Spektroskopisch quantitativer Umsatz zu Produkt 7.

### C. Einfluß von Reaktionsweg und Substituenten auf das *E/Z*-Verhältnis der Nitrile 7

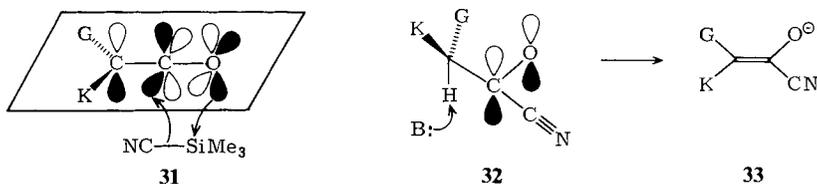
Aus Tab. 2 und Tab. 3 lassen sich für 3-substituierte Nitrile 7, die als *E/Z*-Isomere vorkommen können, zwei merkwürdige Befunde ablesen:

1. Soweit 7 auf verschiedenen Wegen dargestellt wurde, ist das Isomerenverhältnis innerhalb der NMR-Genauigkeit von  $\pm 5\%$  das gleiche. Es kann also nicht zur Unterscheidung der Reaktionswege über Ketene oder Acylcyanide herangezogen werden. Dagegen ist eine Erklärung dafür zu suchen, weshalb 3-Substituenten in beiden Fällen gleichartig wirken.

2. Die sterisch stärker gehinderte *Z*-Form überwiegt bereits bei einer 3-CH<sub>3</sub>-Gruppe (65% (*Z*) 7ab) und nimmt mit steigender Raumerfüllung zu bis 3-*tert*-Butyl und 3-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (100% (*Z*) 7af und 7ay).

Beide Befunde lassen sich deuten, wenn man voraussetzt, daß das beobachtete *E/Z*-Verhältnis kinetisch gesteuert ist (sehr wahrscheinlich). Damit muß sowohl das Acylcyanid als auch das Keten so angegriffen werden, daß die Größe der Substituenten an C<sup>3</sup> das *E/Z*-Verhältnis in 7 bestimmt.

Beim Angriff von 8 auf Ketene (vermutlich konzertiert) dürfte sich nach dem Schema einer  $\pi_2 + \pi_2 + \sigma_2$ -Addition der Übergangszustand vorwiegend aus der Anordnung 31 entwickeln, bei der die Cyangruppe bevorzugt von der Seite mit dem kleinen Ketensubstituenten K angreift. Damit entsteht das Produkt 7 vorwiegend mit dem größeren Substituenten G und der Trimethylsilyloxygruppe in *cis*-Stellung (*Z*-Form).



Entsteht 7 über das Acylcyanid 11, so muß die erforderliche Deprotonierung von 11 aus einer Konformation mit Parallelität zwischen C-H-Bindung und C=O- $\pi$ -Orbitalen erfolgen. Von den beiden Möglichkeiten ist 32 wegen der größeren Raumbeanspruchung der Cyangruppe im Vergleich zum Sauerstoffatom die günstigere. Damit resultiert schließlich die Anordnung 33, so daß im Produkt 7 die Silylgruppe und der große Rest G *cis*-ständig erscheinen. Möglicherweise profitiert der bevorzugte Übergangszustand noch von der Wechselwirkung des großen Substituenten über seine Donatorwirkung ( $\sigma_R$ )<sup>45</sup>, die bei *trans*-Anordnung zur Cyangruppe als Acceptor stärker sein sollte<sup>46</sup>.

Nach dieser Deutung sind über 31 und 32 gleichsinnige Substituenteneffekte zu erwarten; die gleichen *E/Z*-Verhältnisse dürften zufällig sein.

Wie aus Tab. 2 zu ersehen, verhalten sich OCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub> (7az, 7ao und 7ap) bezüglich des *E/Z*-Verhältnisses wie C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (7ac und 7ae). Cl, Br und I (7aa, 7ab und 7ay) erreichen die Wirkung von *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (7af). Halogene überwiegen auch in der *cis*-Stellung zur Trimethylsilyloxygruppe, wenn zugleich eine 3-Methylgruppe vorhanden ist (7ba, 7bb und 7by). Bei der Konkurrenz 3-Methyl/3-

Alkyl erhält man etwa gleiche Mengen an *E*- bzw. *Z*-Form (vgl. **7bc**, **7bi** und **7bk** in Tab. 3).

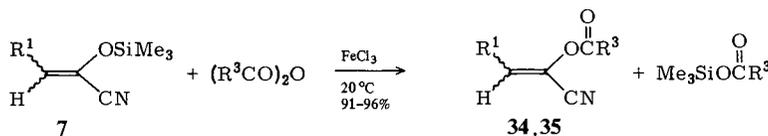
## D. Substitution der Trimethylsilylgruppe in den Nitrilen **7**

Die Literatur kennt mehrere Verfahren, um in Silylethern oder Silylenolethern die Silylgruppe durch Elektrophile zu ersetzen. Die wichtigsten ließen sich auf die 2-(Trimethylsilyloxy)-2-propennitrile **7** übertragen.

### 1. Synthese von 2-Acyloxy-2-propennitrilen (**34**, **35**)

In Gegenwart von  $\approx 20\%$   $\text{FeCl}_3$  werden *tert*-Butyldimethylsilylether bei  $80^\circ\text{C}$  von Säureanhydriden acylierend gespalten<sup>47)</sup>. Mit **7** läuft die entsprechende Reaktion zu **34** bzw. **35** glatt bereits bei  $20^\circ\text{C}$  mit  $20\%$  (für Acetanhydrid) bzw.  $0.1\%$   $\text{FeCl}_3$  (für Trifluoressigsäureanhydrid) ab.

Bemerkenswert ist die Stabilität der Methoxygruppe in **35az** gegenüber acylierender Spaltung. Selbst auf Zusatz von  $10\%$   $\text{FeCl}_3$  ist sie nach drei Tagen bei  $60^\circ\text{C}$  noch inakt.



7	aa	ab	az	34	aa	ab	35	aa	ab	az
R <sup>1</sup>	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	R <sup>1</sup>	H	CH <sub>3</sub>	R <sup>1</sup>	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
R <sup>3</sup>				R <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	R <sup>3</sup>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>

Die Reaktion dürfte allgemein anwendbar sein. Leider blieben Methansulfonsäureanhydrid und selbst das reaktive Trifluormethansulfonsäureanhydrid sowie die entsprechenden Sulfonsäurechloride mit  $\text{ZnI}_2$  oder  $\text{AlCl}_3$  als Lewis-Säure auch nach acht Tagen bei  $50^\circ\text{C}$  ohne Wirkung auf **7aa**, obwohl Silylenolether auf diese Weise in Enoltriflate verwandelt werden<sup>48)</sup>.

Die Enolester **5** waren bisher nur über mehrstufige Synthesen unter C=C-Verknüpfung zugänglich<sup>49)</sup>. Erst kürzlich wurde ein günstiger Weg über die Acylierung von Acylcyaniden **11** mit Acylanhydriden oder -chloriden erschlossen<sup>16)</sup>. Auch hier entstand aus **11aa**, Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Pyridin bei  $-78^\circ\text{C}$  nicht das entsprechende Triflat sondern ein hochviskoses Produkt, das allerdings aus diesem hervorgegangen sein kann.

### 2. Synthese von (1-Cyanvinyl)-methansulfonaten (**2**)

Da sich, wie gezeigt, die Trimethylsilylgruppe in **7** nicht in einem Schritt durch einen Sulfonsäurerest substituieren läßt, mußte versucht werden, die bisher unbekanntenen Enolate **11<sub>A</sub>** der Acylcyanide **11** in stabiler Form zu erzeugen. Die unmittelbare Deprotonierung von **11** auf verschiedenen Wegen mißlang. Dagegen erschien die gezielte nucleophile Desilylierung von **7** aussichtsreich. Gegenüber gesättigten Alkylsilylethern ist die O-Si-Bindungsenergie in Silylenolethern um etwa  $25\%$  vermindert<sup>50)</sup>. Durch Nucleophile lassen sich letztere daher viel leichter spalten, zumal die

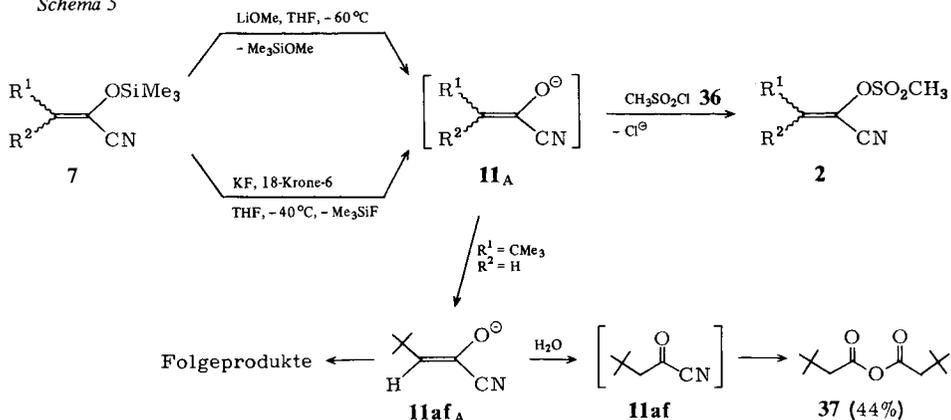
entstehenden Enolat-Ionen deutlich stärker nucleofug sind als Alkoholat-Ionen. Bei der Übertragung der gängigen Verfahren auf **7** muß jedoch mit Konkurrenzreaktionen an der C=C- und/oder C≡N-Bindung gerechnet werden. So scheidet das bewährte Methyllithium<sup>51)</sup> aus, weil es sich – wie auch n-Butyllithium – an die CN-Gruppe von **7aa** addiert, so daß nach der Hydrolyse die entsprechenden 1,2-Diketone mit 80% bzw. 72% Ausbeute resultieren<sup>3)</sup>.

Dagegen läßt sich die Silylgruppe auf den folgenden Wegen gezielt abspalten (Schema 5).

A) Lithium-methanolat in Tetrahydrofuran – am besten aus n-Butyllithium und Methanol frisch erzeugt<sup>43,52)</sup> – verwandelt bereits bei  $-60^{\circ}\text{C}$  **7** in **11<sub>A</sub>**, wie die Folgereaktion mit Mesylchlorid (**36**) zu den gewünschten Sulfonsäureestern **2** zeigt (Tab. 4).

B) Als noch zweckmäßiger erweist sich die Spaltung von **7** mit Fluorid-Ionen unter aprotischen Bedingungen. Diese mit dem sehr hygroskopischen Benzyltrimethylammonium-fluorid<sup>53)</sup> und dem vergleichbaren Tetrabutylammonium-fluorid<sup>54)</sup> zunächst an Silylethern erprobte Spaltung wurde bereits auf Silylenolether<sup>55)</sup> übertragen. Wesentlich bequemer arbeitet man mit dem Gemisch Kaliumfluorid und 18-Krone-6, das bereits bei  $-40^{\circ}\text{C}$  die Spaltung von **7** zu **11<sub>A</sub>** bewirkt. Die Methode wurde inzwischen unabhängig von uns auf andere Silylverbindungen angewandt<sup>56)</sup>. Ein Vergleich der nicht optimierten Versuche nach A und B in Tab. 4 läßt allgemein eine Überlegenheit der Fluoridmethode erwarten. Wahrscheinlich dürfte der nur bei **2bb** erprobte Zusatz von 4-(Dimethylamino)pyridin<sup>57)</sup> auch in anderen Fällen die Ausbeute erhöhen.

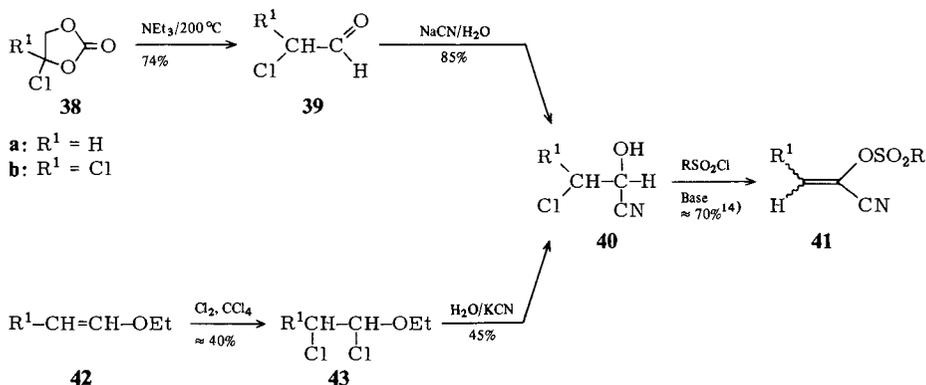
Schema 5



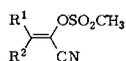
Auf beiden Wegen wurden so erstmals die Enolate **11<sub>A</sub>** von Acylcyaniden erzeugt. Diese sind unter den Reaktionsbedingungen konfigurationsstabil. Wie der Vergleich der *E/Z*-Verhältnisse in Tab. 2 und 4 zeigt, ändern sich diese beim Übergang **7** → **2** innerhalb der Meßgenauigkeit ( $\pm 5\%$ ) nicht. Da die *E/Z*-Gemische von **7** sicherlich keine Gleichgewichtsgemische sind (s. o.), muß **11<sub>A</sub>** eine hohe kinetische Stabilität besitzen. Besonders deutlich zeigt sich dies an **7af**, das einheitlich in *Z*-Konfiguration vorliegt, die sich in **2af** voll wiederfindet<sup>44)</sup>. Die geringe Ausbeute an **2af** beruht nicht auf mangelnder Desilylierung, sondern auf behinderter Mesylierung: beim wäßrigen Aufarbeiten isoliert man neben **2af** noch 44% **37**, das aus intermediärem **11af** entstanden sein muß.

Die vorgestellte Verbindungsklasse ist nicht neu. In einer Patentschrift<sup>14)</sup> werden die beiden Vertreter **41 a** und **b** beschrieben, allerdings bei breiter Variation des Sulfonsäurerestes (Schema 6). Wie man sieht, verläuft der letzte Schritt **40** → **41** glatt; er entspricht der Methode G zur Darstellung von **7**. Problematisch erscheint lediglich die Synthese der  $\alpha$ -Halogenaldehyd-cyanhydrine **40**<sup>39, 58–60</sup>. Am günstigsten erscheinen die Wege **42** → **43** → **40** und besonders **38** → **39** → **40**. Die geringe Variationsbreite des Patentverfahrens bezüglich der  $\beta$ -Substituenten ist durch die Edukte **38** und **42** bedingt.

Schema 6



Tab. 4. Ausbeuten und *E/Z*-Verhältnisse der nach den Methoden A und B dargestellten (1-Cyanvinyl)-methansulfonate (**2**) sowie für die Zuordnung der *E/Z*-Verhältnisse wichtige <sup>1</sup>H-NMR-Daten



Nr. 2	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. [%] (Methode) <sup>a)</sup>	<i>Z/E</i>	H <sup>2</sup> δ [ppm]	H <sup>3</sup> δ [ppm]
aa	H	H	94 (A)	–	5.96	–
ab	CH <sub>3</sub>	H	53; 60 (A) (B)	70 30	6.37 6.50	1.94 2.04
ac	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	33 (B)	70 30	6.27 6.44	2.25 2.32
ae	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	40; 89 (A) (B)	65 35	6.30 6.45	b)
af	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	16 (A)	100	6.02	–
an	–C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	33 (B)	100	6.24	–
ay	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	94 (A)	100	6.90	–
bb	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	26; 44; 65 (A) (B) (B) <sup>c)</sup>	–	–	2.02 2.16

a) A: Enolat mit Lithium-methanolat erzeugt. B: Enolat mit KF/18-Krone-6 erzeugt. – b) Nicht zugeordnet. – c) Bei der weiteren Umsetzung des Enolats mit Mesitylchlorid wurde eine katalytische Menge 4-(Dimethylamino)pyridin (*p*-DAP) zugesetzt.

## E. Spektroskopische Eigenschaften der Nitrile 7 und verwandter Verbindungen

### 1. IR-Spektren der Nitrile 7

Alle Nitrile 7 zeichnen sich durch eine scharfe und intensive  $C\equiv N$ -Valenzschwingung bei  $2200 - 2220\text{ cm}^{-1}$  sowie eine entsprechende  $C=C$ -Schwingung bei  $1590 - 1655\text{ cm}^{-1}$  aus. Beide Banden sprechen nicht auf *E/Z*-Isomerie an und zeigen keine ausgeprägte Substituentenabhängigkeit. Die  $C=C$ -Schwingung wird lediglich durch Elektronendonatoren nach höheren Wellenzahlen verschoben, wie die folgenden Beispiele zeigen, wobei der Wert für Ketenacetale von  $\approx 1700\text{ cm}^{-1}$  (61) noch nicht erreicht wird. Die IR-Spektren eignen sich sehr gut zur Verfolgung der Bildung von 7 und zu dessen Reinheitskontrolle, insbesondere im Hinblick auf Verunreinigungen mit 11, 13 und 15.

7	aa	ab	bb	az
$R^1, R^2$	H, H	H, $\text{CH}_3$	$\text{CH}_3, \text{CH}_3$	H, $\text{OCH}_3$
$\nu_{C=C}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1610	1620	1645	1654

### 2. $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Nitrile 7 (*E/Z*-Isomerie)

a) Für Nitrile 7, die noch über ein Vinyl-H-Atom verfügen, erlauben die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren eine problemlose Bestimmung des *E/Z*-Verhältnisses.

House<sup>62)</sup> konnte bereits zeigen, daß in Vinylthern und -estern die Signale für  $\alpha$ -H-Atome in der *Z*-Form (also *H/OR trans*) stets bei höherem Feld erscheinen als in der *E*-Form. Die gleiche Zuordnung wurde für die *E/Z*-Isomeren von 7 getroffen:  $\text{H}^3$  (*Z*)  $\delta = 5.23 - 5.62$ ,  $\text{H}^3$  (*E*)  $\delta = 5.58 - 5.78$  (Tab. 2, Ausnahmen s. u.). Sie deckt sich völlig mit den Ergebnissen der  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie (identisches *E/Z*-Verhältnis ( $\pm 5\%$ ) aus der Linienhöhe der Isomeren). Das  $^{13}\text{C}$ -Signal des Nitrilkohlenstoffs erscheint bei  $\delta_{\text{C}^1} = 116.4 \pm 0.2$  (*Z*) bzw.  $\delta_{\text{C}^1} = 114.5 \pm 0.2$  (*E*) (mögliche Ausnahmen s. u.). Besonders charakteristisch ist die Kopplung  $J_{\text{H}^3\text{C}^1}$ , die für die *trans*-Anordnung  $\text{H}/\text{C}\equiv\text{N}$ , d. h. 7 (*E*), 9–11 Hz beträgt, für 7 (*Z*) hingegen nur 2–5 Hz (Tab. 2).  $\text{H}^3\text{C}^1$ -Kopplungen wurden bisher offenbar bei  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Nitrilen noch nicht zur Isomerenzuordnung verwendet. Die Zuordnung folgt der Parallelität der Kopplungskonstanten für H-H-Kopplungen, nämlich *trans* > *cis*<sup>63,64)</sup>. Die Ergebnisse der Untersuchungen von  $\text{H}^3\text{C}^1$ -Kopplungen über eine olefinische Doppelbindung durch von Philipsborn<sup>65)</sup> und Douglas<sup>66)</sup> unterstreichen die Berechtigung für die hier vorgenommene Zuordnung. Damit ist auch die Konfiguration der Nitrile 7 zu erkennen, von denen nur ein Isomeres anfällt. 7af ( $\text{R}^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) liegt aufgrund seines Vinyl-H-Signals (glatte lineare Extrapolation von  $\delta$  aus  $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) und von  $J_{\text{H}^3\text{C}^1} = 5.1\text{ Hz}$  als *Z*-Isomeres vor. In 7ay ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) erlaubt die starke chemische Verschiebung  $\delta_{\text{H}^3} = 6.00$  keine sichere Aussage.  $J_{\text{H}^3\text{C}^1} = 5.1\text{ Hz}$  und  $\delta_{\text{C}^1} = 116.9$  sprechen eindeutig ebenfalls für die *Z*-Konfiguration.

Problematischer wird die Zuordnung bei den Halogenderivaten 7aa, 7ab und 7ay. Die Signale  $\delta_{\text{H}^3} = 6.19$  erlauben ebenfalls keine Aussage. Dagegen spricht in 7aa ( $\text{R}^1 = \text{Cl}$ )  $J_{\text{H}^3\text{C}^1} = 2.9\text{ Hz}$  deutlich für die *Z*-Form, obwohl  $\delta_{\text{C}^1} = 114.2$  sonst nur bei *E*-Formen auftritt. Man muß also hier einen spezifischen Effekt des Halogens annehmen. Die Zuordnung der entsprechenden Brom- und Iodderivate erfolgt aus Analogiegründen.

b) Die Konfigurationszuordnung der Nitrile mit einer  $\beta$ -Methylgruppe und einem weiteren  $\beta$ -Substituenten (Tab. 3) stützt sich auf den Befund, daß auch allylische Protonen in Silylenolethern bei höherem Feld absorbieren, wenn sie *cis* zur Siloxygruppe stehen<sup>51b)</sup>. Danach muß in den Halogen-Methyl-Derivaten 7ba, 7bb und 7b $\gamma$  das zu 76–84% vorliegende Isomere die Methyl- und Trimethylsilyloxygruppe *trans*-ständig enthalten (*Z*-Form!). Damit stimmt überein, daß dieses

Isomere das  $C^1$ -Signal bei höherem Feld zeigt, z. B. **7b $\alpha$**  Überschußisomeres  $\delta = 113.5$ ; Unterschußisomeres  $\delta = 114.7$ . Sowohl die  $^1H$ - als auch die  $^{13}C$ -NMR-Signale ( $\delta = 0.22 - 0.44$  bzw.  $-0.4 - 0.7$ ) der Trimethylsilylgruppe trennen sich nur bei einigen Isomeren soweit auf, daß sie zur Bestimmung des Isomerenverhältnisses – nicht aber zur Zuordnung – herangezogen werden können.

### 3. Vergleich der $^1H$ - und $^{13}C$ -NMR-Spektren des Nitrils **7a** mit denen verwandter Verbindungen

Der elektronische Effekt eines Substituenten an einer Doppelbindung zeigt sich zumindest qualitativ an der chemischen Verschiebung der  $\beta$ -ständigen Protonen und besonders des  $\beta$ -ständigen C-Atoms. Da in den besprochenen Propennitrilderivaten Elektronenacceptor- und Donorgruppen am selben C-Atom angreifen, ist der Gesamteffekt – in Abhängigkeit vom Donor – von Interesse. Die NMR-Daten der fraglichen Verbindungen sind als **45a–i** in Tab. 5 zusammengefaßt. Als Vergleich dienen die entsprechenden Verbindungen (**44a–i**), in denen die Cyangruppe durch den *tert*-Butylrest ersetzt ist. Als Bezugs substanz für die Donorwirkung von R fungiert in beiden Reihen die Verbindung mit R = H (**44i** bzw. **45i**).

Tab. 5. Vergleich der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Daten von 2-substituierten Dimethylbutenen **44** mit denen der entsprechenden Propennitrile **45**

		$\begin{array}{c} H \\   \\ C \\   \\ H \end{array} \begin{array}{c} R \\   \\ C \\   \\ C(CH_3)_3 \end{array}$ <b>44</b>			$\begin{array}{c} H \\   \\ C \\   \\ H \end{array} \begin{array}{c} R \\   \\ C \\   \\ CN \end{array}$ <b>45</b>		
Nr.	R	$C^2$	$C^3$	$H^3$ a)	Lit.		
<b>44a</b>	OLi	176.8	73.5	—	67)		
<b>44b</b>	OCH <sub>3</sub> b)	168.9	76.8	3.86	68)		
<b>44c</b>	OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	166.5	85.5	4.00	67)		
<b>44d</b>	OCOCH <sub>3</sub>	162.2	98.4	4.50	63, 67)		
<b>44e</b>	OCOCF <sub>3</sub>	162.1	100.0	4.94	70)		
<b>44f</b>	OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	162.7	95.6	4.89	70)		
<b>44g</b>	CH <sub>3</sub>	153.9	107.8	4.70	72, 73)		
<b>44h</b>	Cl	153.0	109.2	5.15	75)		
<b>44i</b>	H	149.3	109.0	4.83	73, 77)		
<b>45a</b>	NCH <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	127.0	103.5	4.72	17b)		
<b>45b</b>	OCH <sub>3</sub>	136.4	99.1	4.88	69)		
<b>45c</b>	OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	130.8	108.4	5.08	3)		
<b>45d</b>	OCOCH <sub>3</sub>	127.6	119.9	5.69	39)		
<b>45e</b>	OCOCF <sub>3</sub>	126.0	121.7	6.00	3)		
<b>45f</b>	OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	125.4	122.9	5.96	71)		
<b>45g</b>	CH <sub>3</sub>	118.5	131.2	5.65	63, 74)		
<b>45h</b>	Cl	110.8	131.8	6.16	73, 76)		
<b>45i</b>	H	108.2	137.5	5.90	63)		

a) Gemittelttes Signal für die zwei  $H^3$ -Protonen. – b) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> statt C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Folgende Effekte lassen sich aus Tab. 5 ablesen:

1. Gegenüber R = H (**44i** bzw. **45i**) verschiebt der stark wirksame Donor R = OCH<sub>3</sub> das  $H^3$ -Signal um etwa 1 ppm (**44b** bzw. **45b**) und das  $C^3$ -Signal um 32 bzw. 39 ppm nach höherem Feld. Damit wird die Größe des Gesamteffektes markiert. Das Enolat **44a** übersteigt diesen Wert erwartungsgemäß noch etwas.

2. Die am Sauerstoff haftende Gruppe (**44a–f** und **45b–f**) bestimmt erwartungsgemäß dessen Donorstärke. Diese nimmt in der Reihe  $\text{OCH}_3 > \text{OSiMe}_3 > \text{OCOR}$  deutlich ab ( $\Delta\text{C}^3 \approx 23$  ppm), ändert sich aber in der Reihe der Enolester überraschenderweise kaum:  $\text{OCOCH}_3$ ,  $\text{OCOCF}_3$ ,  $\text{OSO}_2\text{CH}_3$  in Reihe **44**  $\Delta\text{C}^3 \approx 4$  ppm (kleinerer (!) Wert für  $\text{OSO}_2\text{CH}_3$  sterisch bedingt?), in Reihe **45**  $\Delta\text{C}^3 \approx 3$  ppm. Selbst die Gruppe  $\text{OSO}_2\text{CH}_3$  vermag die Donorstärke des Sauerstoffs nicht voll zu kompensieren.  $\text{R} = \text{Cl}$  übertrifft diese Gruppen infolge seiner höheren Elektronegativität.

3. Die Cyangruppe der Reihe **45** verschiebt im Vergleich zur Reihe **44** die  $\text{H}^3$ -Signale um  $\approx 1$  ppm und die  $\text{C}^3$ -Signale um  $\approx 20–25$  ppm nach tieferem Feld. Unbeschadet der Donorstärke von  $\text{R}$  setzt also die Cyangruppe die Elektronendichte an  $\text{C}^3$  um etwa den gleichen Betrag herab.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, insbesondere für ein Doktorandenstipendium (U. H.), sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, für die Förderung. Herrn Dr. R. Cölln (Bayer AG, Leverkusen) verdanken wir eine größere Probe von (1-Cyanvinyl)-methansulfonat.

## Experimenteller Teil

Geräte und Reinigung von Solventien vgl. Lit. <sup>78)</sup>.

1) *Verbesserte Darstellung von Trimethylsilylcyanid (8)*<sup>79)</sup>: In einem 4-l-Dreihalskolben mit Intensivkühler, Tropftrichter und Hershberg-Rührer werden unter Stickstoffschutz 376.5 g (7.50 mol) pulverisiertes, trockenes NaCN und 45.0 g (5 mol%) wasserfreies NaI als Katalysator in 500 ml absol. *N*-Methyl-2-pyrrolidinon vorgelegt. Zu der bei 105–110 °C gehaltenen Suspension werden 645.7 g (6.00 mol) Chlortrimethylsilan (Sdp. 58 °C) so schnell zugegeben, daß gerade kein Sieden eintritt. Die Zugabe ist nach ca. 2.5 h beendet. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei 90 °C/50 Torr abdestilliert und bei –78 °C (EtOH/CO<sub>2</sub>) in einem 2-l-Vorlagekolben kondensiert. Dieses Rohprodukt (446.0 g; 75%) wird über eine 60-cm-Füllkörperkolonne fraktioniert. Es werden 410.0 g (70%) einer farblosen Flüssigkeit (Me<sub>3</sub>SiCN) mit Sdp. 116 °C isoliert. Die Ausbeuten können zwischen 65–80% liegen.

### 2) Synthese von 2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitril (7) nach den Methoden A–G

Ausbeuten und wichtigste spektroskopische Daten werden im Text diskutiert (Zusammenstellung Tab. 2 und 3); Namen, Siedepunkte und analytische Daten sind in Tab. 6 angeführt.

2a) *Synthesen mit Ketenen (Weg A)*<sup>2)</sup>. 4,4,4-Trifluor-3-(trifluormethyl)-2-(trimethylsiloxy)-2-butennitril (**7δδ**) und 2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitril (**7aa**): Hexafluordimethylketen<sup>80)</sup> (**9δδ**) bzw. pyrolytisch aus Aceton erzeugtes Keten<sup>6)</sup> (**9aa**) werden in ca. 0.30 mol (33.3 g) Trimethylsilylcyanid (**8**) bei Raumtemp. so lange eingeleitet, bis im IR-Spektrum die CN-Bande von **8** bei  $\approx 2180$  cm<sup>–1</sup> verschwunden ist. Das Rohprodukt wird destillativ gereinigt.

3,3-Diphenyl-2-(trimethylsiloxy)-2-propennitril (**7yy**): Man vereinigt 1.94 g (10.0 mmol) Diphenylketen<sup>81)</sup> lösungsmittelfrei mit 0.99 g (10.0 mmol) **8** bei Raumtemp. Nach 24 h ist die Umsetzung lt. IR-Spektrum quantitativ verlaufen. Die Destillation im Kugelrohrföfen ergibt jedoch aufgrund teilweiser Rückspaltung nur 30% Reinprodukt.

### 2b) Synthesen mit Carbonsäurechloriden. „Dehydrohalogenierungsmethode“ (Weg B)

*AAV 1*. In einem ausgeheizten Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Blasenähler, werden 1.0 Äquiv. Carbonsäurechlorid **10** zu der mit Eis gekühlten, heftig gerührten Mischung von 1.1 Äquiv. Trimethylsilylcyanid (**8**) und Triethylamin in CCl<sub>4</sub> (B<sub>1</sub>) oder THF (B<sub>2</sub>) (200 ml je 0.1 mol) getropft. Nach Beendigung des Zutropfens rührt man 4 h bei Raumtemp. nach, trennt vom Niederschlag unter Feuchtigkeitsausschluß ab und entfernt das Lösungsmittel im leichten Vakuum. Das Rohprodukt wird über eine kurze Kolonne destillativ gereinigt.

2c) *Synthesen über Acylcyanide: Aus Carbonsäurechloriden und 2 Moläquiv. Trimethylsilylcyanid (8) (Weg C)*

AAV 2: Zu 20 mmol Carbonsäurechlorid **10** werden bei Raumtemp. 42 mmol **8** getropft und je nach Reaktivität des Säurechlorids mehrere Stunden oder Tage lösungsmittelfrei gerührt. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch bis zum quantitativen Umsatz verfolgt. Anschließend wird mit einer Mikrodestillationsapparatur gereinigt.

2d) *Synthesen über Acylcyanide: Durch Umsetzung von isolierten Acylcyaniden (11) mit Chlortrimethylsilan und Triethylamin (Weg D)*

AAV 3: 10.0 mmol Acylcyanid werden in 50 ml absol.  $\text{CCl}_4$  gelöst und unter strengem Feuchtigkeitsausschluß mit 12.0 mmol Chlortrimethylsilan versetzt. Unter Eiskühlung und starkem mechanischem Rühren tropft man langsam 12.0 mmol Triethylamin zu. Weitere Aufarbeitung wie unter AAV 1 beschrieben.

2e) *Synthesen über Acylcyanide: Aus Carbonsäurechloriden durch stufenweise Umsetzung mit Trimethylsilylcyanid (8) und Base (Weg E<sub>1</sub>)*

AAV 4: 10.0 mmol Carbonsäurechlorid **10** werden bei Raumtemp. vorgelegt und unter Feuchtigkeitsausschluß langsam mit 10.5 mmol **8** versetzt. Nach Stunden oder Tagen (IR-Kontrolle) werden 30 ml  $\text{CCl}_4$  zugesetzt und dann bei 0 °C 11.0 mmol Triethylamin in 10 ml  $\text{CCl}_4$  zugetropft. Weitere Aufarbeitung wie unter AAV 1 beschrieben.

2f) *Synthesen über Acylcyanide: Aus Carbonsäurechloriden durch stufenweise Umsetzung mit Trimethylsilylcyanid (8) und Base unter inverser Zugabe (Weg E<sub>2</sub>)*

AAV 5: 50.0 mmol Carbonsäurechlorid **10** werden mit 50.0 mmol **8** und 100 mg (0.30 mmol)  $\text{ZnI}_2$  unter Feuchtigkeitsausschluß bis zur quantitativen Acylcyanid-Bildung (IR-Kontrolle) auf 100 °C erhitzt. Nach Verdünnen dieser Mischung mit 40 ml THF wird die Lösung innerhalb von 30 min zu 15.2 g (150 mmol) Triethylamin und 5.43 g (50.0 mmol) Chlortrimethylsilan getropft. Weitere Aufarbeitung wie unter AAV 1 beschrieben.

2g) *Synthesen durch Umwandlung von 2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitrilen (Weg F)*

3-Chlor-2-(trimethylsiloxy)-2-propennitril (**7a $\alpha$** ): Zu 2.82 g (20.0 mmol) 2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitril (**7aa**) und 1.58 g (20.0 mmol) Pyridin in 8 ml  $\text{CCl}_4$  wird unter Wasserkühlung so lange Chlor eingeleitet, bis die C=C-Bande im IR-Spektrum von **7aa** bei 1620  $\text{cm}^{-1}$  verschwunden ist. Aufarbeitung wie unter AAV 1 beschrieben.

3-Brom-2-(trimethylsiloxy)-2-propennitril (**7a $\beta$** ), 3-Brom-2-(trimethylsiloxy)-2-butennitril (**7b $\beta$** ) und 3-Brom-4-methyl-2-(trimethylsiloxy)-2-pentennitril (**7d $\beta$** ): Zu 20.0 mmol des entsprechenden 2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitrils (**7aa**, **7ab** bzw. **7ad**) werden bei Raumtemp. 3.20 g (20.0 mmol) Brom getropft. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird mit 20 ml  $\text{CCl}_4$  verdünnt und 2.53 g (25.0 mmol) Triethylamin zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter AAV 1 beschrieben.

3-Iod-2-(trimethylsiloxy)-2-propennitril (**7a $\gamma$** ): 1.41 g (10.0 mmol) **7aa** werden unter Eiskühlung in  $\text{CCl}_4$  mit 1.65 g (10.0 mmol) frisch bereitetem  $\text{ICl}^{82)}$  versetzt. Zu dem so entstehenden Gemisch von Iodacetylcyanid und Chlortrimethylsilan gibt man nach 4 h analog AAV 4 unter Kühlung Triethylamin und arbeitet nach AAV 1 auf.

2h) *Synthesen mit  $\alpha$ -Halogenaldehyden (Weg G)*

3,3-Dichlor-2-(trimethylsiloxy)-2-propennitril (**7a $\alpha$** ): Zu 12.3 g (50.0 mmol) *O*-(Trimethylsilyl)chloral-cyanhydrin (**25a**)<sup>22)</sup> in 50 ml Ether werden unter Eiskühlung 3.95 g (50.0 mmol) Pyridin in 20 ml Ether innerhalb 1 h getropft. Nach beendeter Zugabe wird 2 h bei Raumtemp. gerührt und wie in AAV 1 aufgearbeitet.

3-Chlor-2-(trimethylsiloxy)propannitril (**25b**): 7.80 g (100 mmol) frisch dest. Chloracetaldehyd (**24b**)<sup>58</sup> werden bei Raumtemp. innerhalb 20 min mit 9.90 g (100 mmol) **8** versetzt und anschließend 24 h auf 80°C erwärmt. Die Destillation ergibt beim Sdp. 80–81°C/16 Torr 7.90 g (45%) **25b**. – IR (Film): 2955, 2900, 1255, 1120, 1040, 935, 875 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> int.): δ = 0.30 (s; 9H), 3.65 (d; 2H), 4.62 (t; 1H).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>ClNOSi (177.7) Ber. Cl 20.00 Gef. Cl 19.72

2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitril (**7aa**): Zu 10.0 mmol Lithium-diisopropylamid in 10 ml THF werden bei –78°C 1.77 g (10.0 mmol) **25b** in 3 ml THF in 30 min getropft. Das Reaktionsgemisch wird in 1 h auf Raumtemp. gebracht, alle flüchtigen Anteile i. Hochvak. in eine Kühlfalle abgezogen und destilliert.

2i) Synthesen mit α,β-ungesättigten Aldehyden (Weg H 1)

2-(Trimethylsiloxy)-2-butennitril (**7ab**): Zu 1.55 g (10.0 mmol) **29a**<sup>40b</sup> in 5 ml HMPT werden bei Raumtemp. eine Spatelspitze KOtBu gegeben. Ein unmittelbar nach der Zugabe aufgenommenes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt, daß das Multiplett des Edukts zwischen δ = 4.95 und 5.82 vollständig verschwunden ist, dafür das Quartett des Vinylwasserstoffs des Z-Isomeren von **7ab** (vgl. Tab. 2) bei δ = 5.59 auftritt. Zugabe von 10 ml Pentan, fünfmaliges Ausschütteln mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und destillative Aufarbeitung liefert 1.46 g (94%) reines **7ab** (Z).

3) Reaktionen mit Cyclopropancarbonylchlorid (**10b**)

3a) 2-Cyclopropyl-2-(trimethylsiloxy)malonodinitril (**21**): 5.26 g (50.0 mmol) Cyclopropancarbonylchlorid (**10b**) und 12.0 g (120 mmol) **8** werden 8 d bei Raumtemp. belassen. Destillation liefert 7.77 g (80%) **21** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 80°C/14 Torr. – IR (Film): 2240 cm<sup>-1</sup> (CN). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> int.): δ = 0.25 (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.7–0.8 (m; 4H, 2CH<sub>2</sub>), 1.3–1.7 (m; 1H, CH).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OSi (194.2) Ber. C 55.61 H 7.27 N 14.42 Gef. C 54.82 H 7.31 N 14.47

3b) 2-(Trimethylsiloxy)-2,4-pentadiennitril (**7av**): In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler werden 2.61 g (25.0 mmol) Cyclopropancarbonylchlorid (**10b**), 2.48 g (25.0 mmol) **8** und 0.10 g (0.30 mmol) ZnI<sub>2</sub> unter Feuchtigkeitsausschluß auf 100°C erhitzt. Nach 3 h (IR-Kontrolle) ist das Cyclopropancarbonylcyanid (**11b**) quantitativ entstanden. Die Mischung wird in 20 ml Chloroform aufgenommen und mit 7.59 g (75.0 mmol) Triethylamin, 2.12 g (25.0 mmol) Chlortrimethylsilan und 3.75 g (25.0 mmol) NaI versetzt und 17 h unter Rückfluß erhitzt (IR-Kontrolle). Aufarbeitung nach AAV 1 und Kugelrohrdestillation ergibt 3.05 g (73%) **7av** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 100°C/13 Torr. Spektroskopische und analytische Daten in Tab. 2 und 6.

3c) 5-Iod-2-(trimethylsiloxy)-2-pentennitril (**7aδ**): Analog zu 3b) wird das „in situ“ dargestellte Acylcyanid **11b** ohne Triethylamin-Zusatz 17 h unter Rückfluß erhitzt (IR-Kontrolle). Aufarbeitung nach AAV 1 und Destillation ergibt eine leicht rötliche Flüssigkeit vom Sdp. 56–58°C/0.04 Torr. Spektroskopische und analytische Daten in Tab. 2 und 6.

4) 2-Isopropyl-2-(trimethylsiloxy)malonodinitril (**13bb**): 5.33 g (50 mmol) Isobuttersäurechlorid (**10bb**) werden mit 9.92 g (100 mmol) **8** unter Feuchtigkeitsausschluß mit 0.22 g (0.60 mmol) Tetrabutylammonium-iodid (**14**) versetzt. Nach 20 min bei Raumtemp. ist die exotherme Reaktion beendet (IR-Kontrolle). Destillation ergibt 7.63 g (78%) **13bb** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 74°C/13 Torr. – IR (Film): 2240 cm<sup>-1</sup> (CN). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.42 (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.23 (d, J = 6.0 Hz; 6H, 2CH<sub>3</sub>), 2.31 (sept, J = 6.0 Hz; 1H, CH). – MS (70 eV): m/e = 196 (M<sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>OSi (196.3) Ber. C 55.06 H 8.21 N 14.27 Gef. C 55.02 H 8.29 N 13.07

5) *Trichloracetylcyanid* (**23**): In eine Mischung aus 1.41 g (10.0 mmol) **7aa**, 2.37 (30.0 mmol) Pyridin und 10 ml  $\text{CCl}_4$  wird ohne Kühlung so lange Chlorgas eingeleitet, bis im IR-Spektrum zwischen 1650 und  $1550\text{ cm}^{-1}$  keine Bande mehr auftritt (nach etwa 2 h). Nach Absaugen der Ammoniumsalze wird alles Flüchtige bei 0.01 Torr in eine Kühlfalle kondensiert. Dieses Kondensat liefert bei anschließender Destillation 1.51 g (91%) **23**, Sdp.  $121 - 122^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>83</sup>)  $121 - 122^\circ\text{C}$ .

Tab. 6. Analytische Daten der neu dargestellten 2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitrile (**7**)<sup>a)</sup>

Nr. 7	Name der Verbindung	Summenformel (Molmasse) Sdp. °C/Torr <sup>b)</sup>	Elementaranalyse		
			C	H	N
aa	2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitril	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NOSi}$ (141.3) 143/760	Ber. 51.02 Gef. 51.58	7.85 7.93	9.92 9.91
ab	2-(Trimethylsiloxy)-2-butennitril	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NOSi}$ (155.3) 70/40	Ber. 54.15 Gef. 54.58	8.44 8.30	9.02 9.24
ac	2-(Trimethylsiloxy)-2-pentennitril	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NOSi}$ (169.3) 70 - 71/14	Ber. 56.74 Gef. 56.40	8.87 8.82	8.28 8.58
ad	4-Methyl-2-(trimethylsiloxy)- 2-pentennitril	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NOSi}$ (183.3) 73 - 75/16	Ber. 58.97 Gef. 58.41	9.35 9.41	7.64 7.53
ae	2-(Trimethylsiloxy)-2-heptennitril	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NOSi}$ (197.3) 35/1	Ber. 60.84 Gef. 60.89	9.71 9.71	7.10 7.10
af	4,4-Dimethyl-2-(trimethylsiloxy)- 2-pentennitril	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NOSi}$ (197.3) 89 - 91/13	Ber. 60.84 Gef. 60.82	9.71 9.76	7.10 7.80
ag	2-(Trimethylsiloxy)-2-decennitril	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NOSi}$ (239.4) 59 - 61/0.005	Ber. 65.21 Gef. 65.22	10.54 10.82	5.85 6.16
ah	2-(Trimethylsiloxy)-2-nonadecennitril	$\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{NOSi}$ (365.7) 140 - 142/0.005	Ber. 72.26 Gef. 71.99	11.85 11.83	3.83 3.65
ai	2-(Trimethylsiloxy)-2,5-hexadiennitril	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NOSi}$ (181.3) 82 - 88/14	Ber. 59.62 Gef. 59.20	8.34 8.09	7.73 7.34
aj	4-Methyl-2-(trimethylsiloxy)- 2,5-hexadiennitril	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NOSi}$ (195.3) 86 - 91/14	Ber. 61.49 Gef. 61.46	8.77 8.70	7.17 7.18
ak	4-Phenyl-2-(trimethylsiloxy)- 2-butennitril	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NOSi}$ (231.3) 83 - 85/0.02	Ber. 67.46 Gef. 67.35	7.41 7.48	6.06 6.16
al	4-Phenyl-2-(trimethylsiloxy)- 2-pentennitril	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NOSi}$ (245.3) 87 - 89/0.05	Ber. 68.52 Gef. 68.99	7.80 8.22	5.71 5.96
am	4-Cyan-4-(trimethylsiloxy)-3-butensäure- methylester	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{Si}$ (213.3) 62 - 63/0.1	Ber. 50.68 Gef. 50.50	7.09 7.16	6.57 6.51
an	5-Cyan-3,3-dimethyl-5-(trimethylsiloxy)- 4-pentensäure-methylester	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Si}$ (255.4) 100/0.8	Ber. 56.44 Gef. 55.86	8.29 8.12	5.48 5.74
ao	4-Methoxy-2-(trimethylsiloxy)-2-buten- nitril	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{Si}$ (185.3) 102/13	Ber. 51.86 Gef. 51.95	8.16 8.09	7.56 7.60
ap	4-Methylthio-2-(trimethylsiloxy)- 2-butennitril	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NOSSi}$ (201.4) 125/13	Ber. 47.72 Gef. 47.46	7.52 7.80	6.96 6.72
aq	4-Dimethylsilyl-2-(trimethylsiloxy)- 2-butennitril	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NOSi}_2$ (213.4) 85 - 88/14			☉
av	2-(Trimethylsiloxy)-2,4-pentadiennitril	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NOSi}$ (167.3) 80 - 82/20	Ber. 57.44 Gef. 57.01	7.83 7.91	8.37 8.62
aw	2-(Trimethylsiloxy)-2,4-heptadiennitril	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NOSi}$ (195.3) 83 - 85/16	Ber. 61.49 Gef. 61.47	8.77 8.76	7.17 7.45
ay	3-Phenyl-2-(trimethylsiloxy)-2-propen- nitril	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NOSi}$ (217.4) 76/0.005	Ber. 66.31 Gef. 66.25	6.95 6.76	6.44 6.78
az	3-Methoxy-2-(trimethylsiloxy)-2-propen- nitril	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{Si}$ (171.3) 96 - 97/20	Ber. 49.09 Gef. 48.71	7.65 7.63	8.18 7.84

Tab. 6 (Fortsetzung)

Nr. 7	Name der Verbindung	Summenformel (Molmasse) Sdp. °C/Torr <sup>b)</sup>	Elementaranalyse		
			C	H	N
a $\alpha$	3-Chlor-2-(trimethylsiloxy)-2-propennitril	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ClNOSi (175.7) 65 – 66/20	Ber. 41.02 Gef. 41.07	5.74 5.58	7.97 8.31
a $\beta$	3-Brom-2-(trimethylsiloxy)-2-propennitril	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> BrNOSi (220.2) 88/17	Ber. 32.74 Gef. 32.68	4.58 4.58	6.36 6.32
a $\gamma$	3-Iod-2-(trimethylsiloxy)-2-propennitril	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> INOSi (267.2) 110/13			c)
a $\delta$	5-Iod-2-(trimethylsiloxy)-2-pentennitril	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> INOSi (295.2) 56 – 58/0.04	Ber. 32.55 Gef. 32.47	4.78 4.70	4.74 4.88
bb	3-Methyl-2-(trimethylsiloxy)-2-butenitril	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NOSi (169.3) 71 – 73/16	Ber. 56.74 Gef. 56.31	8.87 8.90	8.28 8.28
bc	3-Methyl-2-(trimethylsiloxy)-2-pentennitril	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NOSi (183.3) 68 – 70/14	Ber. 58.97 Gef. 58.61	9.35 9.53	7.64 7.77
bi	3-Methyl-2-(trimethylsiloxy)-2,5-hexadiennitril	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NOSi (195.3) 87 – 90/14	Ber. 61.49 Gef. 61.34	8.77 8.44	7.17 8.66
bk	3-Methyl-4-phenyl-2-(trimethylsiloxy)-2-butenitril	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NOSi (245.4) 120/0.04	Ber. 68.52 Gef. 68.42	7.80 7.86	5.71 5.60
bs	3-Methyl-4-(triethylsilyl)-2-(trimethylsiloxy)-2-butenitril	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> NOSi <sub>2</sub> (283.6) 110/0.2	Ber. 59.30 Gef. 59.06	10.31 10.25	4.94 5.14
b $\alpha$	3-Chlor-2-(trimethylsiloxy)-2-butenitril	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClNOSi (189.7) 73 – 75/18	Ber. 44.32 Gef. 44.01	6.38 6.27	7.38 7.52
b $\beta$	3-Brom-2-(trimethylsiloxy)-2-butenitril	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> BrNOSi (234.1) 91 – 93/18	Ber. 35.90 Gef. 35.68	5.18 5.18	6.25 6.10
b $\gamma$	3-Iod-2-(trimethylsiloxy)-2-butenitril	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> INOSi (282.1) 32 – 35/0.01	Ber. 29.89 Gef. 29.28	4.30 4.15	4.98 5.11
d $\beta$	3-Brom-4-methyl-2-(trimethylsiloxy)-2-pentennitril	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> BrNOSi (262.1) 103/13	Ber. 41.22 Gef. 41.52	6.16 6.36	5.35 5.51
yy	3,3-Diphenyl-2-(trimethylsiloxy)-2-propennitril	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NOSi (293.5) 160/0.03	Ber. 73.68 Gef. 73.86	6.53 6.72	4.77 5.10
$\alpha\alpha$	3,3-Dichlor-2-(trimethylsiloxy)-2-propennitril	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NOSi (210.1) 78/20	Ber. 34.29 Gef. 34.42	4.32 4.42	6.67 6.44
$\delta\delta$	4,4,4-Trifluor-3-(trifluormethyl)-2-(trimethylsiloxy)-2-butenitril	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F <sub>6</sub> NOSi (277.2) 62 – 63/38	Ber. 34.66 Gef. 34.78	3.27 3.29	5.05 5.32
a	Cyclohexyliden(trimethylsiloxy)-acetonitril	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NOSi (209.4) 124 – 125/15	Ber. 63.11 Gef. 62.94	9.15 9.13	6.69 6.78

a) Wichtigste <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten finden sich in Tab. 2 und Tab. 3. – b) Unkorrigierte Werte. – c) Die Verbindung konnte nicht analysenrein erhalten werden.

6) *Umwandlung von 2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitrilen (7) in 2-Acyloxy-2-propennitrile (5)*  
Physikalische und analytische Daten der so dargestellten Verbindungen s. Tab. 7.

6a) *Ersatz der Trimethylsilylgruppe durch einen Acetylrest (→34)*

*2-Acetoxy-2-propennitril (34aa) und 2-Acetoxy-2-butenitril (34ab):* Zu 10.0 mmol des entsprechenden 2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitrils (**7a** bzw. **7ab**) werden 1.40 g (20.0 mmol) Acetanhydrid und 0.35 g (2.00 mmol) FeCl<sub>3</sub> gegeben und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen aller flüchtiger Bestandteile wird der Rückstand destilliert.

6b) *Ersatz der Trimethylsilylgruppe durch einen Trifluoracetylrest (→35)*

*2-(Trifluoracetoxy)-2-propennitril (35aa), 2-(Trifluoracetoxy)-2-butenitril (35ab) und 3-Methoxy-2-(trifluoracetoxy)-2-propennitril (35az):* Unter Eiskühlung werden zu einer Mischung

Tab. 7. Physikalische und analytische Daten der 2-Acyloxy-2-propennitrile (5)

Nr.	R <sup>1</sup>			R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Z E	Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse) Sdp. °C/Torr	Elementaranalyse			IR (C=C) [cm <sup>-1</sup> ]	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>						C	H	N		<sup>1</sup> H-NMR δ [ppm]
34aa	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	—	92	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (111.1) 69–72/25	Lit. <sup>39)</sup>			5.69	
34ab	CH <sub>3</sub> H	H CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	H CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	70 30	91	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> (125.1) 79–82/13	Lit. <sup>16b)</sup> (Z:E = 77:23)			1.75 (d, J = 7.3 Hz; 3H), 2.20 (s; 3H), 6.15 (q; J = 7.3 Hz; 1H) 1.98 (d, J = 7.3 Hz; 3H), 2.15 (s; 3H), 6.18 (q, J = 7.3 Hz; 1H)	1640
35aa	H	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	—	96	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (165.1) 120–121/760	Ber. 36.38 1.22 8.48 Gef. 36.09 1.37 8.64			6.00	1640
35ab	CH <sub>3</sub> H	H CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	H CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	67 33	74	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (179.1) 95–98/20	Ber. 42.14 2.36 8.19 Gef. 42.29 2.31 7.98			1.82 (d, J = 7 Hz; 3H), 6.42 (q, J = 7 Hz; 1H) 2.02 (d, J = 7 Hz, 3H), 6.50 (q, J = 7 Hz; 1H)	1645
35az	CH <sub>3</sub> O H	H CH <sub>3</sub> O	CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	H CH <sub>3</sub> O	CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	72 28	96	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> (195.1) 85–87/15	Ber. 36.94 2.07 7.18 Gef. 36.30 1.97 7.05			3.80 (s; 3H), 6.80 (s; 1H) 3.55 (s; 3H), 7.20 (s; 1H)	1665

von 10.0 mmol des entsprechenden 2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitrils (**7aa**, **7ab** bzw. **7az**) und 4.20 g (20.0 mmol) Trifluoracetanhydrid 2 mg FeCl<sub>3</sub> gegeben und bis zum Abklingen der anfangs stark exothermen Reaktion bei Raumtemp. gerührt (<sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle). Die Aufarbeitung erfolgt wie unter **6a**) angegeben.

7) *Umwandlung von 2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitrilen (7) in (1-Cyanvinyl)-methansulfonate (2)*

Ausbeuten und wichtigste spektroskopische Daten werden im Text diskutiert (Tab. 4); Namen, Siedepunkte und analytische Daten s. Tab. 8.

Tab. 8. Analytische Daten der neu dargestellten (1-Cyanvinyl)-methansulfonate (**2**)<sup>a)</sup>

Nr. 2	Name der Verbindung	Summenformel (Molmasse) Sdp. °C/Torr <sup>b)</sup>	Elementaranalyse		
			C	H	N
<b>aa</b>	(1-Cyanvinyl)-methansulfonat	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> S (147.2) 83/3	Lit. <sup>14)</sup>		
<b>ab</b>	(1-Cyan-1-propenyl)-methansulfonat	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub> S (161.2) 100 – 110/0.5	Ber. 37.26	4.38	8.69
			Gef. 36.96	4.80	8.76
<b>ac</b>	(1-Cyan-1-butenyl)-methansulfonat	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> S (175.2) 55 – 60/0.2	Ber. 41.13	5.18	8.00
			Gef. 40.95	5.33	8.00
<b>ae</b>	(1-Cyan-1-hexenyl)-methansulfonat	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> S (203.3) 100 – 105/0.1	Ber. 47.27	6.44	6.89
			Gef. 47.00	6.35	7.09
<b>af</b>	(1-Cyan-3,3-dimethyl-1-butenyl)-methansulfonat	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> S (203.3) 65/0.01	Ber. 47.27	6.44	6.89
			Gef. 49.14	7.04	7.33 <sup>c)</sup>
<b>an</b>	5-Cyan-3,3-dimethyl-5-methylsulfonyloxy-4-pentensäuremethylester	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>5</sub> S (262.3) d)	Ber. 45.97	5.79	5.36
			Gef. 47.60	6.15	5.97 <sup>c)</sup>
<b>ay</b>	(1-Cyan-2-phenylvinyl)-methansulfonat	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> S (223.3) Schmp. 88 – 89 °C	Ber. 53.80	4.06	6.27
			Gef. 52.82	4.19	6.13 <sup>c)</sup>
<b>bb</b>	(1-Cyan-2-methyl-1-propenyl)-methansulfonat	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> S (175.2) 130/1.0	Ber. 41.13	5.17	7.99
			Gef. 42.18	5.32	8.91 <sup>c)</sup>

a) Die wichtigsten <sup>1</sup>H-NMR-Daten sind in Tab. 4 aufgeführt. – b) Unkorrigierte Werte. – c) Die Verbindung konnte trotz mehrfacher Destillation nicht analysenrein erhalten werden. – d) Nicht destillierbar.

7a) *Über die Desilylierung mit Hilfe von Lithium-methanolat (Methode A)*

AAV 6: 0.32 g (10.0 mmol) absol. Methanol werden bei – 78 °C in 15 ml THF mit der äquivalenten Menge n-BuLi versetzt. Das so entstandene wasserfreie Lithium-methanolat wird mit einer Spritze zur auf – 78 °C gekühlten Lösung von 10.0 mmol **7** in 10 ml THF gegeben. Die gelbe Lösung des Enolat-Anions wird nach  $\frac{1}{2}$  – 2 h bei – 60 °C mit 1.20 g (10.5 mmol) Methansulfonylchlorid versetzt. Dann läßt man auf Raumtemp. erwärmen, verdünnt mit Ether und wäscht mehrmals mit konz. wäßriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man durch fraktionierende Destillation das Reinprodukt **2**.

7b) *Über die Desilylierung mit Hilfe von KF/18-Krone-6 (Methode B)*

AAV 7: 0.60 g (10.0 mmol) wasserfreies KF werden in 15 ml absol. THF suspendiert und nach Versetzen mit einer Spatelspitze 18-Krone-6 auf – 40 °C gekühlt. Unter Rühren läßt man langsam 10.0 mmol **7** zutropfen und rührt bei – 40 bis – 30 °C zur vollständigen Bildung des Enolats noch  $\frac{1}{2}$  – 2 h nach. Weiteres Verfahren wie in AAV 6.

## 7c) Darstellung von 2af

Nach AAV 6 werden 5.90 g (30.0 mmol) 7af mit 30 mmol Lithium-methanolat und anschließend mit 3.66 g (32.0 mmol) Methansulfonylchlorid umgesetzt. Die übliche Aufarbeitung und Kugelrohrdestillation liefert zwei Fraktionen: 50–60°C/0.01 Torr: 1.40 g (44%) 3,3-Dimethylbutansäureanhydrid (37)<sup>84)</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.82 (s, 18H), 2.11 (s, 4H). – IR (Film): 1805 und 1740 cm<sup>-1</sup>. 65°C/0.01 Torr: 1.00 g (16%) 2af, analytische Daten siehe Tab. 4 und 8.

- 1) VII. Mitteil.: S. Hünig und M. Öller, Chem. Ber. **114**, 959 (1981).
- 2) Vorläufige Mitteil.: U. Hertenstein und S. Hünig, Angew. Chem. **87**, 195 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 179 (1975).
- 3) Aus der Dissertation U. Hertenstein, Univ. Würzburg 1977.
- 4) Aus der Diplomarbeit H. Reichelt, Univ. Würzburg 1981.
- 5) Aus der Dissertation R. Schaller, Univ. Würzburg 1980.
- 6) 6a) R. S. Ward, W. T. Brady und P. Blake, in The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds (Ed. S. Patai), Part 1, Wiley, New York 1980. – 6b) D. Borrmann, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 7/4, S. 53, Thieme, Stuttgart 1966.
- 7) 7a) F. A. Carey und J. R. Neergard, J. Org. Chem. **36**, 2731 (1971). – 7b) B. Th. Gröbel, R. Bürstinghaus und D. Seebach, Synthesis **1976**, 121. – 7c) B. Cazes und S. Julia, Tetrahedron Lett. **1978**, 4065. – 7d) N. H. Andersen, P. F. Duffy, A. D. Denniston und D. B. Grotjahn, Tetrahedron Lett. **1978**, 4315.
- 8) Vgl. z. B.: 8a) H. W. Scheeren, R. W. M. Aben, P. H. J. Ooms und R. J. F. Nivard, J. Org. Chem. **42**, 3128 (1977). – 8b) K. C. Brannock, R. D. Burpitt und J. G. Thweatt, J. Org. Chem. **29**, 940 (1964). – 8c) R. Scarpati, D. Sica und C. Santacroce, Tetrahedron **20**, 2735 (1964).
- 9) S. Ranganathan, D. Ranganathan und H. K. Mehrotra, Synthesis **1977**, 289.
- 10) D. Ranganathan, J. Org. Chem. **45**, 1185 (1980).
- 11) E. J. Corey, T. Ravindranathan und S. Terashima, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4326 (1971).
- 12) H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella und Z. Janousek, Angew. Chem. **91**, 982 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 917 (1979).
- 13) 13a) H. Brintzinger, K. Pfannstiel und H. Koddebusch, Angew. Chem. **60**, 311 (1948). – 13b) Standard Oil Company (Erf.: N. G. Renkert, S. Heights und J. L. Greene, US-Pat. 3507902 (21. April 1970) [Chem. Abstr. **72**, P 132103 g (1970)]).
- 14) Farbenfabriken Bayer AG (Erf.: R. Coelln und P. E. Frohberg), Ger. Offen. 1935293 (14. Jan. 1971) [Chem. Abstr. **74**, 76050 q (1971)].
- 15) 15a) S. E. Dinizo, R. W. Freerksen, W. E. Pabst und D. S. Watt, J. Org. Chem. **41**, 2846 (1976). – 15b) K. D. Gundermann und R. Thomas, Chem. Ber. **89**, 1263 (1956). – 15c) F. Pochat, Tetrahedron Lett. **1979**, 19.
- 16) 16a) A. Oku und S. Arita, Bull. Soc. Chim. Jpn. **52**, 3337 (1979). – 16b) A. Oku, S. Nakaoji, T. Kadano und H. Imai, Bull. Soc. Chim. Jpn. **52**, 2966 (1979).
- 17) 17a) J. Toyé und L. Ghosez, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2276 (1975). – 17b) H. Ahlbrecht und K. Pfaff, Synthesis **1978**, 897. – 17c) N. DeKimpe, R. Verhé, L. DeBuyck und N. Schamp, Synthesis **1979**, 741.
- 18) H. Ahlbrecht und K. Pfaff, Synthesis **1980**, 413.
- 19) 19a) G. Stork, A. A. Ozario und A. Y. W. Leong, Tetrahedron Lett. **1978**, 5175. – 19b) H. Ahlbrecht, W. Raab und C. Vonderheid, Synthesis **1979**, 127.
- 20) Zweckmäßige Synthesen: 20a) S. Hünig und G. Wehner, Synthesis **1979**, 522, eine verbesserte Version findet sich im Experimentaltel dieser Mitteilung. – 20b) J. K. Rasmussen und S. M. Heilmann, Synthesis **1979**, 523. – 20c) W. Kantlehner, E. Hang und W. W. Mergen, Synthesis **1980**, 460.
- 21) 21a) D. A. Evans, L. K. Truesdale und L. O. Carroll, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 55. – 21b) D. A. Evans und L. K. Truesdale, Tetrahedron Lett. **1973**, 4929. – 21c) D. A. Evans, J. M. Hoffman und L. K. Truesdale, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5822 (1973).
- 22) W. Lidy und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **106**, 587 (1973).
- 23) H. Neef und R. Müller, J. Prakt. Chem. **315**, 367 (1973).

- 24) Weitere Reagentien: <sup>24a)</sup> Ketendimerisierung, siehe Lit. <sup>6)</sup>. – <sup>24b)</sup> Ethylenoxid, K. Gulbins und K. Hamann, Chem. Ber. **94**, 3287 (1961). – <sup>24c)</sup> Blausäure, T. Oota, Enka Biniiru To Porima **8**, 26 (1968) [Chem. Abstr. **69**, 36484Z (1968)]. – <sup>24d)</sup> Trialkylsilane, E. Frainnet und J. Causse, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 3034. – <sup>24e)</sup> Aminosilane, J. F. Lutsenko, Y. I. Baukov, A. S. Kostynk, N. I. Savaljewa und K. K. Kryšina, J. Organomet. Chem. **17**, 241 (1969). – <sup>24f)</sup> Azidotrimethylsilan, siehe Lit. <sup>3)</sup>. – <sup>24g)</sup> Dibutylthioboronite, T. Mukaiyama, K. Inomata und M. Muraki, J. Am. Chem. Soc. **95**, 967 (1973); M. Hiram und S. Masamune, Tetrahedron Lett. **1979**, 2225.
- 25) S. Hünig und R. Schaller, Angew. Chem., im Druck.
- 26) K. Herrmann und G. Simchen, Synthesis **1979**, 204.
- 27) Die rückläufige Reaktion findet offenbar nicht statt. Auch nach Kochen von Acetylcyamid mit Chlortrimethylsilan und etwas  $\text{AlCl}_3$  über Nacht unter Rückfluß fehlt im IR-Spektrum die CO-Bande des Acetylchlorids bei  $1840\text{ cm}^{-1}$ .
- 28) Bewährter Katalysator für die Addition von **8** an Ketone (vgl. Lit. <sup>22)</sup>).
- 29) H. Staudinger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 1735 (1905).
- 30) H. Kobler, K.-H. Schuster und G. Simchen, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1946.
- 31) H. H. Hergott und G. Simchen, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1718.
- 32) <sup>32a)</sup> E. Tate und P. Bartlett, J. Am. Chem. Soc. **78**, 5575 (1956). – <sup>32b)</sup> K. E. Koenig und W. P. Weber, Tetrahedron Lett. **1974**, 2275.
- 33) <sup>33a)</sup> F. G. Bordwell und J. B. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc. **97**, 7160 (1975). – <sup>33b)</sup> H. B. Haas und H. Schechter, J. Am. Chem. Soc. **75**, 1382 (1953).
- 34) Siehe A. H. Schmidt, Chem.-Ztg. **104**, 253 (1980), und dort zitierte Literatur.
- 35) R. D. Miller und D. R. McKean, J. Org. Chem. **46**, 2412 (1981).
- 36) E. M. Movsumzade, M. G. Mamedov und I. A. Shikiev, Zh. Obshch. Khim. **48**, 610 (1978) [Chem. Abstr. **89**, 43 575 w (1978)].
- 37) L. Blanco, P. Amice und J. M. Conia, Synthesis **1976**, 194.
- 38) A. W. P. Jarvie, Organomet. Chem. Rev., Sect. A **6**, 153 (1970).
- 39) R. M. Nowack, J. Org. Chem. **28**, 1182 (1963).
- 40) <sup>40a)</sup> U. Hertenstein, S. Hünig und M. Öller, Synthesis **1976**, 416. – <sup>40b)</sup> U. Hertenstein, S. Hünig und M. Öller, Chem. Ber. **113**, 3783 (1980).
- 41) Ch. C. Price und W. H. Snyder, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1773 (1961); zur Frage der E/Z-Stabilität von Allyl-Anionen, vgl. G. Boche, K. Buckl, D. Martens und D. R. Schneider, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1135.
- 42) M. G. Voronkov, N. A. Keiko, T. A. Kuznetsova, E. O. Tsetlina, V. A. Pestunovich und V. K. Roman, Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1977**, 403 [Chem. Abstr. **87**, 6071 s (1977)].
- 43) S. Hünig und M. Öller, Chem. Ber. **113**, 3803 (1980).
- 44) Zur Konfigurationsstabilität von Enolaten vgl. Z. A. Fataftah, I. E. Kopka und M. W. Rathke, J. Am. Chem. Soc. **102**, 3959 (1980).
- 45) Vgl. J. Hine, Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry, J. Wiley, New York 1975.
- 46) R. C. Bingham, J. Am. Chem. Soc. **98**, 535 (1976).
- 47) B. Ganem und V. S. Small jr., J. Org. Chem. **39**, 3728 (1974).
- 48) P. J. Stang, M. G. Mangum, D. P. Fox und P. Hoak, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4562 (1974).
- 49) <sup>49a)</sup> D. R. White und D. K. Wu, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 988. – <sup>49b)</sup> S. E. Dinizio, R. W. Freerksen, W. E. Pabst und D. S. Watt, J. Am. Chem. Soc. **99**, 182 (1977).
- 50) Übersicht bei J. K. Rasmussen, Synthesis **1977**, 91.
- 51) Vgl. z. B. <sup>51a)</sup> G. Stork und P. F. Hudrlík, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4462 (1968). – <sup>51b)</sup> H. O. House, M. Gall und H. D. Olmstead, J. Org. Chem. **34**, 2324 (1969). – <sup>51c)</sup> H. O. House, M. Gall und H. D. Olmstead, J. Org. Chem. **36**, 2361 (1971).
- 52) Über die Spaltung des Trimethylsilylenolesters des Formylessigesters mit Natriumethanolat wurde kürzlich berichtet: B. Föhlich und W. Giering, Synthesis **1980**, 231.
- 53) E. J. Corey und A. Venkateswarlu, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6190 (1972).
- 54) S. L. Beaucage und K. K. Ogilvie, Tetrahedron Lett. **1977**, 1691.
- 55) <sup>55a)</sup> I. Kuwajima und E. Nakamura, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3257 (1975). – <sup>55b)</sup> H. Gerlach und P. Künzler, Helv. Chim. Acta **61**, 2503 (1978).
- 56) A. B. Holmes, C. L. D. Jennings-White, A. H. Schultheiss, B. Akinde und D. R. M. Walton, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 840.
- 57) Vgl. D. Ladjama und J. J. Riehl, Synthesis **1979**, 505.
- 58) H. Gross, J. Prakt. Chem. **21**, 99 (1963).
- 59) A. W. Johnson, J. Chem. Soc. **1946**, 895.
- 60) J. Houben und E. Pfannkuch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 2397 (1926).
- 61) C. Ainsworth, F. Chen und Y. N. Kuo, J. Organomet. Chem. **46**, 59 (1972).

- 62) *H. O. House* und *V. Kramer*, *J. Org. Chem.* **28**, 3362 (1963).
- 63) *Pretsch-Clerk-Seibl-Simon*, in Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer, New York 1976.
- 64) *E. Breitmaier* und *W. Voelter*, <sup>13</sup>C-NMR-Spectroscopy, Monographs in Modern Chemistry, Bd. 5, S. 98 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- 65) *U. Vögli* und *W. von Philipsborn*, *Org. Magn. Reson.* **7**, 617 (1975).
- 66) *A. W. Douglas*, *Org. Magn. Reson.* **9**, 69 (1977).
- 67) *H. O. House*, *A. V. Prabhu* und *W. V. Phillips*, *J. Org. Chem.* **41**, 1209 (1976).
- 68) *A. C. Rojas* und *J. K. Crandall*, *J. Org. Chem.* **40**, 2225 (1975).
- 69) *I. Alfaro*, *W. Ashton*, *K. L. Rabone* und *N. A. J. Rogers*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 559.
- 70) Eigene Messung; dargestellt nach *E. Hirsch*, *S. Hünig* und *H.-U. Reißig*, *Chem. Ber.* **115**, 399 (1982).
- 71) Wir danken den *Farbenfabriken Bayer AG* für das Überlassen eines <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums.
- 72) *P. A. Couperus*, *A. D. Clague* und *J. P. van Dongen*, *Org. Magn. Reson.* **8**, 426 (1976).
- 73) *C. J. Pouchert* und *J. R. Campbell*, *The Aldrich Library of NMR-Spectra*, Aldrich Chem. Comp., Milwaukee, Wisc., 1974.
- 74) *A. W. Douglas*, *Org. Magn. Reson.* **9**, 69 (1977).
- 75) Eigene Messung; dargestellt nach: *P. D. Bartlett* und *L. J. Rosen*, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 544 (1942).
- 76) *W. Bremser*, *L. Ernst* und *B. Franke*, *Carbon-13-NMR-Spectral Data*, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- 77) *J. W. De Haan*, *L. J. Van de Ven* und *C. Altona*, *Org. Magn. Reson.* **8**, 477 (1976).
- 78) *K. Deuchert*, *U. Hertenstein*, *S. Hünig* und *G. Wehner*, *Chem. Ber.* **112**, 2045 (1979).
- 79) Unter Mitarbeit von *W. Schweeberg* und *K. Fischer*.
- 80) Wir danken Herrn Dr. *D. C. England*, Du Pont de Nemours & Co., Central Research Department, für die freundliche Überlassung dieses Ketens.
- 81) Dargestellt nach *L. J. Smith* und *H. H. Hoehn*, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **3**, 356 (1943).
- 82) Dargestellt nach *J. Cornog* und *R. A. Karges*, *Inorg. Synth.* **1**, 165 (1939).
- 83) *C. Böttinger*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **13**, 1936 (1880).
- 84) *Z. Zbornicki* und *J. Wajcht*, *Rocz. Chem.* **46**, 897 (1972) [*Chem. Abstr.* **77**, 152452b (1972)].

[160/81]