

## Notizen

### Dehydrobromierung von $\gamma$ -Brom- $\beta$ -oxonitrilen. Bildung von $\alpha,\beta$ -ungesättigten Nitrilen durch Decarbonylierung von Cyancyclopropanon-Zwischenstufen

Rolf Herter<sup>1)</sup> und Baldur Föhlisch\*

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart,  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 10. April 1981

#### Dehydrobromination of $\gamma$ -Bromo- $\beta$ -oxonitriles.

#### Formation of $\alpha,\beta$ -Unsaturated Nitriles by Decarbonylation of Cyanocyclopropanone Intermediates

The title reaction was observed with the 4-bromo-3-oxopentenenitriles **1a** and **b** which react with silver oxide to form the 2-butenenitriles **3a** and **b**. A further product of the bromide **1b**, bis(3-cyano-2,2-dimethylbutanoic) anhydride (**5b**), can also be derived from a cyanocyclopropanone intermediate by nucleophilic cleavage. Ring contractions may be performed by boiling the cyclic  $\gamma$ -bromo- $\beta$ -oxonitriles **6a** – **d** in toluene with silver oxide to yield the 1-cycloalkene-1-carbonitriles **8a** – **d**.

Bei den Reaktionen von 4-Brom-4-methyl-3-oxopentannitril (**1a**) und 4-Brom-2,4-dimethyl-3-oxopentannitril (**1b**) mit Furan und Silberoxid, die zu methylsubstituierten 3-Oxo-8-oxabicyclo-[3.2.1]oct-6-en-2-carbonitrilen führen<sup>2)</sup>, beobachteten wir jeweils ein leicht flüchtiges Nebenprodukt mit kurzer Retentionszeit. Im GC/MS (chemische Ionisation mit Methan als Reaktandgas) der aus **1b** gewonnenen flüchtigen Fraktion wurde ein  $MH^+$ -Ion mit  $m/e = 96$  angezeigt, was nahelegte, daß unter Abspaltung von HBr und CO das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Nitril **3b** entstanden war. Das Molekül wird offensichtlich aus dem intermediär gebildeten Cyclopropanon **2b** durch cheletrope CO-Extrusion gebildet (Schema).

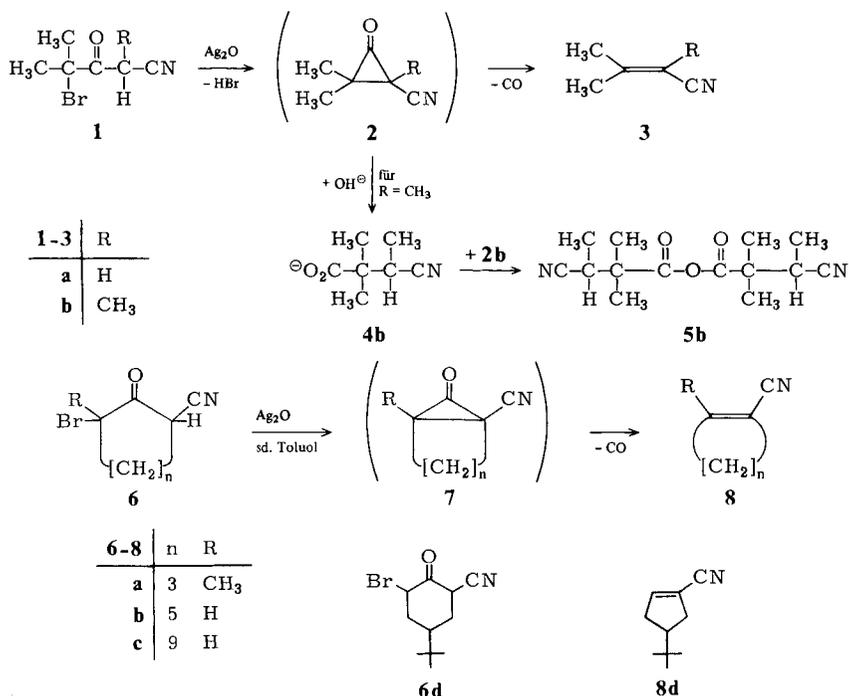
Eine Decarbonylierung bei der baseninduzierten Dehydrohalogenierung von  $\alpha$ -Halogenketonen wurde erstmals von Büchi und Egger<sup>3)</sup> an 2-Chlor-2-alkyl-1,3-cyclohexandionen beobachtet und als Reaktion von Cyclopropanon-Zwischenstufen gedeutet. Später wurden auch andere 2-Chlor- und 4-Chlor-1,3-dicarbonylverbindungen sowie 5-Brom-6-oxocyclohexancarbonsäure-ethylester nach diesem Prinzip dehydrohalogeniert und decarbonyliert<sup>4,5)</sup>.

Die relativ niedrige Reaktionstemperatur der Decarbonylierung des intermediären Cyancyclopropanons **2** steht mit der MO-theoretischen Analyse der Cyclopropanon-Decarbonylierung von Hayes, Zeiss und Hoffmann<sup>6)</sup> qualitativ in Einklang.

Wie zu erwarten war, entstand das Nitril **3b** auch in Abwesenheit von Furan, wenn **1b** mit Silberoxid in den Lösungsmitteln Dichlormethan, Diethylether oder Tetrachlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt wurde. In diesen Lösungsmitteln trat als weiteres Reaktionsprodukt das Carbonsäureanhydrid **5b** auf, insbesondere bei niedriger Reaktionstemperatur. Auch dieses Produkt läßt sich vom Cyclopropanon **2b** ableiten: Ein nucleophiler Angriff von  $OH^-$  oder einem an

Chem. Ber. **115**, 381 – 384 (1982)

der Oberfläche des Silberoxids gebundenen Äquivalent am Carbonylkohlenstoff des Cyclopropanons führt unter Favorskii-Spaltung zum Anion der Carbonsäure **4b**, das an einem weiteren Cyclopropanon-Molekül angreift und in einer zweiten Favorskii-Spaltung das Carbonsäureanhydrid **5b** hervorbringt (Schema).



Bei höheren Temperaturen wird das Decarbonylierungs-Produkt **3b** bevorzugt gebildet. Um die Ausbeute zu optimieren, untersuchten wir gaschromatographisch den Einfluß der Temperatur im Lösungsmittel Nitrobenzol. Die Ausbeute erreichte ein Maximum bei 120°C (71%). In siedendem Toluol (Sdp 110°C) betrug die gaschromatographisch bestimmte Ausbeute an **3a** und **b** ebenfalls ca. 70%. Auch unter den optimalen Bedingungen konnten **3a** und **b** jedoch nur mit 23% (18%) Ausbeute isoliert werden, weil die destillative Abtrennung vom Solvens schwierig war.

Die beobachtete Dehydrohalogenierung-Decarbonylierung eröffnet die Möglichkeit, Ringkontraktionen an cyclischen  $\beta$ -Oxonitrilen, d. h.  $\alpha$ -Cyano cyclanonen, durchzuführen. Als Beispiele haben wir die cyclischen  $\gamma$ -Brom- $\beta$ -oxonitrile **6a-d** in siedendem Toluol mit Silberoxid umgesetzt; in Ausbeuten zwischen 5 und 69% konnten die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Nitrile **8a-d** durch Destillation isoliert werden. Nach den Gaschromatogrammen dürften die wahren Ausbeuten noch höher sein. 1-Cycloundecen-1-carbonitril (**8c**) wurde als Gemisch der (*E* + *Z*)-Stereoisomeren gebildet, die zwar getrennt, jedoch nicht zugeordnet werden konnten, da sich die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren kaum unterscheiden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung dieser Untersuchung. Den Firmen *DEGUSSA*, *Hoechst Aktiengesellschaft* und *Chemische Werke Hüls* gilt unser Dank für Chemikalienspenden. Für die Aufnahme von NMR- und IR-Spektren danken wir Herrn Prof. Dr. P. Fischer und seinen Mitarbeitern, für die GC/MS-Analysen Herrn Dr. D. Müller.

## Experimenteller Teil

Geräte und Materialien zur Trennung siehe vorangehende Mitteilung<sup>2)</sup>.

**Reaktion von 4-Brom-2,4-dimethyl-3-oxopentannitril (1b) mit Silberoxid in Furan: Nachweis von 2,3-Dimethyl-2-butennitril (3b):** Eine Lösung von 0.400 g (2.00 mmol) **1b**<sup>2)</sup> in 10 ml absol. Furan wurde mit 0.696 g (3.00 mmol) Silberoxid bei Raumtemp. gerührt, bis gaschromatographisch kein Edukt **1b** mehr nachgewiesen werden konnte (20 h). Die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches<sup>2)</sup> wurden bei Raumtemp./0.001 Torr in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle kondensiert. Das farblose Kondensat wurde mittels GC/MS (20 m Emulphor ON-870-Kapillarsäule, 50 bis 200°C, 10°C/min, chemische Ionisation mit Methan (0.2 Torr), 60 eV) untersucht: Retentionszeit  $t_R = 1.18$  min,  $m/e = 129$  (12%), 90 (100%), unbekanntes Produkt;  $t_R = 3.17$  min,  $m/e = 96$  ( $MH^+$  von **3b**).

**Reaktion von 1b mit Silberoxid in Dichlormethan: Bis(3-cyan-2,2-dimethylbutansäure)anhydrid (5b):** Eine Lösung von 2.04 g (10 mmol) **1b** in 30 ml trockenem Dichlormethan wurde mit 3.48 g (15 mmol) Silberoxid 5 h bei  $-20^\circ\text{C}$  und anschließend 12 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Im GC wurde neben **3b** (siehe oben) eine weitere Verbindung (**5b**) bei längerer Retentionszeit angezeigt. Man filtrierte von den Silbersalzen ab, engte das Filtrat im Wasserstrahlvak. ein und filtrierte den Rückstand mit Petrolether/Ethylacetat (2:1) über eine Kieselgelsäule (20 cm Länge, 1.7 cm Durchmesser). Das Eluat wurde im Rotationsverdampfer eingeeengt; man erhielt 140 mg eines farblosen Feststoffes (**5b**). Nach Umkristallisieren aus Petrolether/Ethanol Schmp.  $61 - 62^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.37$  (d,  $J = 7$  Hz, 4-H), 1.41 und 1.46 (jeweils s, diastereotope 2- $\text{CH}_3$ -Gruppen), 3.10 (q,  $J = 7$  Hz, 3-H). – IR (KBr): 2240 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1815 und 1745 (Anhydrid-C=O),  $1040\text{ cm}^{-1}$  (breite Bande, OC–O–CO).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$  (264.3) Ber. C 63.62 H 7.63 N 10.60 Gef. C 63.41 H 7.62 N 10.69

**3-Methyl-2-butennitril (3a):** Zu einer auf  $120^\circ\text{C}$  erwärmten Suspension von 16.8 g (73 mmol) Silberoxid in 40 ml Nitrobenzol ließ man unter Rühren langsam in ca. 1 h 13.79 g (73 mmol) 4-Brom-4-methyl-3-oxopentannitril<sup>2)</sup> (**1a**) in 40 ml Nitrobenzol tropfen. Man ließ noch 30 min bei  $120^\circ\text{C}$  weiterrühren, abkühlen, filtrierte und wusch die Silbersalze mit 30 ml Nitrobenzol nach. Die vereinigten Filtrate wurden in einer 20-cm-Vigreux-Kolonnen im Wasserstrahlvak. fraktionierend destilliert. Die das Produkt enthaltenden Fraktionen wurden in einer 20-cm-Spaltrohrkolonne nochmals rektifiziert. Man erhielt 1.35 g (23%) **3a** als farblose Flüssigkeit vom Sdp.  $42 - 43^\circ\text{C}/13$  Torr (Lit.<sup>7)</sup>  $140 - 142^\circ\text{C}/760$  Torr). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.95$  (d,  $^4J_{2\text{-H},\text{cis-3-CH}_3} = 1.2$  Hz, (E)-3- $\text{CH}_3$ ), 2.07 (s, 4-H), 5.14 (m, 2-H). – IR (Film):  $3045$  (=CH–),  $2220$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ),  $1630\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$  (81.1) Ber. C 74.03 H 8.70 N 17.27 Gef. C 73.84 H 8.57 N 17.30

**2,3-Dimethyl-2-butennitril (3b):** Aus 10.11 g (50 mmol) **1b**<sup>2)</sup> und 11.48 g (50 mmol) Silberoxid analog **3a**. Ausb. 1.49 g (18%); farblose Flüssigkeit vom Sdp.  $45 - 47^\circ\text{C}/12$  Torr (Lit.<sup>8)</sup>  $61^\circ\text{C}/9$  Torr). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.09$  (verbreitertes s, 3H) und 1.87 (s, 6H). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.21, 1.39, 1.69$  (fein aufgespaltene s, jeweils 3H). – IR (Film):  $2210$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ),  $1640\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$  (95.1) Ber. C 75.74 H 9.53 N 14.72 Gef. C 75.84 H 9.61 N 14.99

**Nachweis von Kohlenmonoxid:** Das während der Reaktion durch den Rückflußkühler entweichende Gas wurde durch verdünnte wäßrige  $\text{PdCl}_2$ -Lösung geleitet. Es schied sich nach wenigen min ein feiner schwarzer Niederschlag von Palladium ab, der die Bildung von Kohlenmonoxid anzeigte<sup>9)</sup>.

**2-Methyl-1-cyclopenten-1-carbonitril (8a):** Zu einer siedenden Suspension von 4.07 g (17.6 mmol) Silberoxid in 125 ml Toluol ließ man unter Rühren langsam (ca. 2 h) 2.53 g (11.7 mmol) 3-Brom-3-methyl-2-oxocyclohexancarbonitril<sup>2)</sup> (**6a**) in 40 ml Toluol tropfen. Man kochte weitere

3 h, ließ abkühlen, filtrierte und wusch den Rückstand zweimal mit je 30 ml Ethanol. Das Lösungsmittel wurde mit einer 30-cm-Vigreux-Kolonne bei 60 Torr weitgehend abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr bei 60°C/11 Torr destilliert (Lit.<sup>10</sup>) Sdp. 68–70°C/14 Torr). Das Produkt (68 mg, Ausb. ca. 5%) enthält laut <sup>1</sup>H-NMR noch ca. 10% Toluol. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.03 (fein aufgespaltenes s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.6–2.25 (m) und 2.25–2.8 (m) 3- bis 5-H. – MS (70 eV): *m/e* = 107 (63%, M<sup>+</sup>), 92 (100, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>).

*1-Cyclohepten-1-carbonitril (8b)*: Aus 3.90 g (17 mmol) 3-Brom-2-oxocyclooctanarbonitril<sup>2)</sup> (**6b**) und 5.89 g (26 mmol) Silberoxid in insgesamt 140 ml Toluol, analog **8a**. Nach Destillation im Kugelrohr bei 80°C/10 Torr (Lit.<sup>11</sup>) Sdp. 73–74°C/2.5 Torr erhielten wir 705 mg (34%) **8b** als farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.33–2.0 (m, 4-, 5-, 6-H), 2.0–2.57 (m, 3-, 7-H), 6.79 (verbreitertes t, *J*<sub>2,3</sub> = 6 Hz, 2-H). IR (Film): 3025 (=CH–), 2205 (C≡N), 1625 cm<sup>-1</sup> (C=C).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N (121.2) Ber. C 79.29 H 9.15 N 11.56 Gef. C 79.36 H 9.30 N 11.55

*(E + Z)-1-Cycloundecen-1-carbonitril (8c)*: Aus 2.5 g (8.7 mmol) 3-Brom-2-oxocyclododecanarbonitril<sup>2)</sup> (**6c**) und 3.04 g (13.1 mmol) Silberoxid in insgesamt 200 ml Toluol, analog **8a**. Durch Destillation im Kugelrohr bei 70–90°C/0.005 Torr erhielten wir 1.07 g (69%) eines farblosen Öls. Das GC/MS (20 m SE 30-Kapillarsäule, 50–300°C, 5°C/min, chemische Ionisation mit Methan (0.2 Torr), 60 eV) zeigte zwei Peaks bei Retentionszeiten von 17.75 und 18.88 min im Verhältnis 6:1, beide mit *m/e* = 178 (MH<sup>+</sup> von **8c**). Das Gemisch der *E* + *Z*-Isomeren wurde durch Mitteldruckflüssigkeitschromatographie an Kieselgel (Säule B<sup>2)</sup>) mit Petrolether/Ethylacetat (24:1), 100 Fraktionen à 7 ml, teilweise getrennt. Aus den Fraktionen 16–19 isolierten wir 364 mg Isomeres **8cα**, aus Fraktion 28 19 mg Isomeres **8cβ**; die Fraktionen 20–27 enthielten ein Gemisch beider Isomeren.

*Isomeres 8cα*: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.97–1.87 (m, 4- bis 10-H), 2.13–2.63 (m, 3-, 11-H), 6.30 (verbreitertes t, *J*<sub>2,3</sub> = 8 Hz, 2-H). – IR (Film): 2205 (C≡N), 1630 cm<sup>-1</sup> (C=C).

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N (177.3) Ber. C 81.30 H 10.80 N 7.90 Gef. C 81.24 H 11.02 N 7.95

*Isomeres 8cβ*: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.98–1.87 (m, 4- bis 10-H), 2.20–2.51 (m, 3-, 11-H), 6.33 (triplettirtes t, *J*<sub>2,3</sub> = 8.1 Hz, 2-H).

*4-tert-Butyl-1-cyclopenten-1-carbonitril (8d)*: Aus 2.07 g (8.00 mmol) 3-Brom-5-tert-butyl-2-oxocyclohexanarbonitril<sup>2)</sup> (**6d**) und 2.78 g (12 mmol) Silberoxid in insgesamt 200 ml Toluol, analog **8a**. Durch Destillation im Kugelrohr bei 80°C/12 Torr erhielten wir 447 mg (37%) **8d** als farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.89 (s, tBu), 2.40 (m, 3-, 4-, 5-H), 6.57 (m, 2-H). – IR (Film): 3060 (=CH–), 2210 (C≡N), 1615 cm<sup>-1</sup> (C=C).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N (149.2) Ber. C 80.48 H 10.13 N 9.39 Gef. C 80.27 H 10.11 N 9.15

<sup>1)</sup> Teil der Dissertation R. Herter, Univ. Stuttgart 1980.

<sup>2)</sup> B. Föhlisch, R. Herter, E. Wolf, J. J. Stezowski und E. Eckle, Chem. Ber. **115**, 355 (1982), vorstehend.

<sup>3)</sup> G. Büchi und B. Egger, J. Org. Chem. **36**, 2021 (1971).

<sup>4)</sup> G. Büchi, U. Hochstrasser und W. Pawlak, J. Org. Chem. **38**, 4348 (1973).

<sup>5)</sup> A. Takeda, K. Shinhama und S. Tsuboi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **50**, 1831 (1977).

<sup>6)</sup> D. M. Hayes, C. A. Zeiss und R. Hoffmann, J. Phys. Chem. **75**, 340 (1971).

<sup>7)</sup> H. A. Bruson und T. W. Riener, J. Am. Chem. Soc. **65**, 18 (1943).

<sup>8)</sup> R. Heilmann, J. M. Bonnier und G. de Gaudemaris, C. R. Acad. Sci. **244**, 1787 (1957).

<sup>9)</sup> H. Kienitz in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. II, S. 754, Thieme, Stuttgart 1953.

<sup>10)</sup> L. E. King und R. Robinson, J. Chem. Soc. **1941**, 465.

<sup>11)</sup> K. C. Mathur und G. S. Saharia, Indian J. Chem. **1968**, 248.