

Notizen

Dehydrobromierung von γ -Brom- β -oxonitrilen. Bildung von α,β -ungesättigten Nitrilen durch Decarbonylierung von Cyancyclopropanon-Zwischenstufen

Rolf Herter¹⁾ 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 γ -Bromo- β -oxonitriles.

Formation of α,β -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 γ -bromo- β -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 führen²⁾, 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 α,β -ungesättigte Nitril **3b** entstanden war. Das Molekül wird offensichtlich aus dem intermediär gebildeten Cyclopropanon **2b** durch cheletrope CO-Extrusion gebildet (Schema).

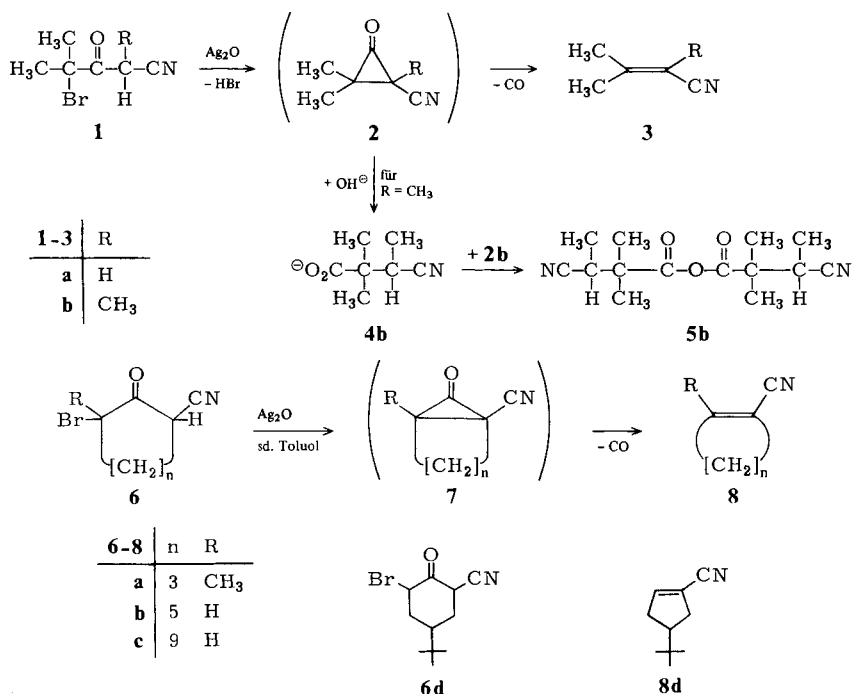
Eine Decarbonylierung bei der baseninduzierten Dehydrohalogenierung von α -Halogenketonen wurde erstmals von Büchi und Egger³⁾ an 2-Chlor-2-alkyl-1,3-cyclohexandionen beobachtet und als Reaktion von Cyclopropanon-Zwischenstufen gedeutet. Später wurden auch andere 2-Chlor- und 4-Chlor-1,3-dicarbonylverbindungen sowie 5-Brom-6-oxocyclohexancarbonsäure-ethylester nach diesem Prinzip dehydrohalogeniert und decarbonyliert^{4,5)}.

Die relativ niedrige Reaktionstemperatur der Decarbonylierung des intermediären Cyancyclopropanons **2** steht mit der MO-theoretischen Analyse der Cyclopropanon-Decarbonylierung von Hayes, Zeiss und Hoffmann⁶⁾ 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 β -Oxonitrilen, d. h. α -Cyano cyclanonen, durchzuführen. Als Beispiele haben wir die cyclischen γ -Brom- β -oxonitrile **6a-d** in siedendem Toluol mit Silberoxid umgesetzt; in Ausbeuten zwischen 5 und 69% konnten die α,β -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 ¹H-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 Mitteilung²⁾.

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**²⁾ 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 Reaktionsgemisches²⁾ 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°C und anschließend 12 h bei 0°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. $61 - 62^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.37$ (d, $J = 7$ Hz, 4-H), 1.41 und 1.46 (jeweils s, diastereotope 2- CH_3 -Gruppen), 3.10 (q, $J = 7$ Hz, 3-H). – IR (KBr): 2240 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1815 und 1745 (Anhydrid- $\text{C}=\text{O}$), 1040 cm^{-1} (breite Bande, $\text{OC}-\text{O}-\text{CO}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ (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°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-oxopentannitril²⁾ (**1a**) in 40 ml Nitrobenzol tropfen. Man ließ noch 30 min bei 120°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.⁷⁾ $140 - 142^\circ\text{C}/760$ Torr). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.95$ (d, $^4J_{2\text{-H},\text{cis-3-CH}_3} = 1.2$ Hz, (E)-3- CH_3), 2.07 (s, 4-H), 5.14 (m, 2-H). – IR (Film): 3045 ($=\text{CH}-$), 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1630 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$ (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**²⁾ 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.⁸⁾ $61^\circ\text{C}/9$ Torr). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.09$ (verbreitertes s, 3H) und 1.87 (s, 6H). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.21, 1.39, 1.69$ (fein aufgespaltene s, jeweils 3H). – IR (Film): 2210 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1640 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$ (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 PdCl_2 -Lösung geleitet. Es schied sich nach wenigen min ein feiner schwarzer Niederschlag von Palladium ab, der die Bildung von Kohlenmonoxid anzeigte⁹⁾.

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-oxocyclohexancarbonitril²⁾ (**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.¹⁰) Sdp. 68–70°C/14 Torr). Das Produkt (68 mg, Ausb. ca. 5%) enthält laut ¹H-NMR noch ca. 10% Toluol. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.03 (fein aufgespaltenes s, 2-CH₃), 1.6–2.25 (m) und 2.25–2.8 (m) 3- bis 5-H. – MS (70 eV): *m/e* = 107 (63%, M⁺), 92 (100, M⁺ – CH₃).

1-Cyclohepten-1-carbonitril (8b): Aus 3.90 g (17 mmol) 3-Brom-2-oxocyclooctanarbonitril²⁾ (**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.¹¹) Sdp. 73–74°C/2.5 Torr erhielten wir 705 mg (34%) **8b** als farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33–2.0 (m, 4-, 5-, 6-H), 2.0–2.57 (m, 3-, 7-H), 6.79 (verbreitertes t, *J*_{2,3} = 6 Hz, 2-H). IR (Film): 3025 (=CH–), 2205 (C≡N), 1625 cm⁻¹ (C=C).

C₈H₁₁N (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-oxocyclododecanarbonitril²⁾ (**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⁺ von **8c**). Das Gemisch der *E* + *Z*-Isomeren wurde durch Mitteldruckflüssigkeitschromatographie an Kieselgel (Säule B²⁾) 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: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.97–1.87 (m, 4- bis 10-H), 2.13–2.63 (m, 3-, 11-H), 6.30 (verbreitertes t, *J*_{2,3} = 8 Hz, 2-H). – IR (Film): 2205 (C≡N), 1630 cm⁻¹ (C=C).

C₁₂H₁₉N (177.3) Ber. C 81.30 H 10.80 N 7.90 Gef. C 81.24 H 11.02 N 7.95

Isomeres 8cβ: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.98–1.87 (m, 4- bis 10-H), 2.20–2.51 (m, 3-, 11-H), 6.33 (triplettirtes t, *J*_{2,3} = 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-oxocyclohexanarbonitril²⁾ (**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. – ¹H-NMR (CDCl₃): 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⁻¹ (C=C).

C₁₀H₁₅N (149.2) Ber. C 80.48 H 10.13 N 9.39 Gef. C 80.27 H 10.11 N 9.15

¹⁾ Teil der Dissertation R. Herter, Univ. Stuttgart 1980.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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