

Chem. Ber. 119, 699–721 (1986)

Trimethylsilylcyano- als Umpolungsreagens, IX¹⁾**Enolester von Acylcyaniden: Synthesen und allgemeine Eigenschaften***Ulrich Hertenstein*²⁾, *Siegfried Hünig**, *Helmut Reichelt*³⁾ und *Rainer Schaller*⁴⁾Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 5. Juli 1985

Auf den Wegen A–D werden die in Schema 1 zusammengefaßten Acylcyanid-enol-sulfonsäureester **3–5**, -carbonsäureester **7–9** und -phosphorsäureester **12** in meist guten Ausbeuten synthetisiert. Laut ¹³C-NMR-Verschiebung von C-3 nimmt die Donorwirkung der Enolsubstituenten auf die Doppelbindung in der Reihe OP(O)(OEt)₂ > OCO₂Et > OCOCH₃ > OCOCF₃ > OSO₂Me ≈ OSO₂Ph > OSO₂C₄F₉ schwach ab, wobei sie aber die Acceptorstärke der Cyangruppe noch übertreffen. Reaktionen mit Nucleophilen zu 1,2-Diketonen (**29**, **30**) sowie mit Radikalen zu den Addukten **32**, **35** werden beschrieben; [2 + 1]-, [2 + 3]- und [2 + 4]-Cycloadditionen sind mit **2f**, **5f** und **12f** erfolgreich. Aus **5f** sind u. a. die Cyclopropane **54** zugänglich.

Trimethylsilyl Cyanide – A Reagent for Umpolung, IX¹⁾**Enol Esters of Acyl Cyanides: Syntheses and General Properties**

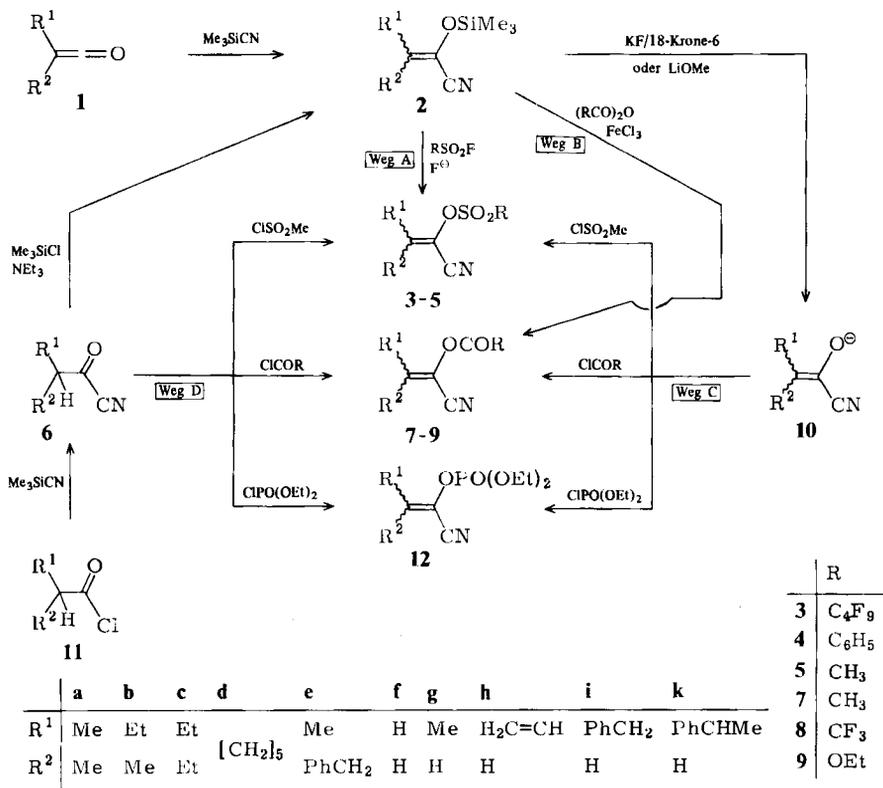
According to Scheme 1 acyl cyanide-enol sulfonates **3–5**, carboxylates **7–9**, and phosphates **12** are synthesized on routes A–D in generally good yields. Judged by ¹³C NMR chemical shifts of C-3, the donor effect of the enol groups on the C=C bond decreases slightly in the order OP(O)(OEt)₂ > OCO₂Et > OCOCH₃ > OCOCF₃ > OSO₂Me ≈ OSO₂Ph > OSO₂C₄F₉, but being always larger than the acceptor effect of the CN group. Reactions with nucleophiles to give 1,2-diketones (**29**, **30**) and with radicals to form adducts **32** and **35** are described. Depending on the substituent pattern [2 + 1], [2 + 3] and [2 + 4] cycloadditions can be performed with **2f**, **5f**, and **12f**. Different cyclopropanes **54** can be prepared from **5f**.

Als neuartige Derivate der unbekanntenen Enole von Acylcyaniden wurden kürzlich die Silylether **2** beschrieben. Diese entstehen in hohen Ausbeuten entweder durch Addition von Trimethylsilylcyano- an Ketene **1** oder allgemeiner durch Reaktion der in situ aus Acylchloriden **11** und Trimethylsilylcyano- erzeugten Acylcyanide **6** mit Chlortrimethylsilan und Triethylamin¹⁾. Es wurde auch bereits gezeigt, daß sich die Silylenolether **2** auf Weg B in die Carbonsäureenolester **7** und **8** verwandeln lassen¹⁾. Darüber hinaus konnten durch Desilylierung von **2** mit Lithiummethanolat oder besser Kaliumfluorid/18-Krone-6 erstmals die Acylcyanid-enolate **10** erzeugt und mit Methansulfonylchlorid in die Enolsulfonate **5** (R = Me) verwandelt werden¹⁾.

Die vorliegende Mitteilung beschreibt weitere Synthesen von Sulfonsäureestern **3–5**, und zwar auf dem neuen, direkten Weg A: **2** → **3–5** sowie auf dem bekannten Weg C über das Enolat-Ion **10**. Der Weg über **10** eignet sich außerdem zur Gewinnung der Kohlensäureester **9** (R = OEt) sowie der Phosphorsäureester **12**.

Die verschiedenen Enolester sind jedoch auf Weg D auch unmittelbar aus den seit kurzem leicht zugänglichen Acylcyaniden **6**^{5–8)} darstellbar.

Schema 1. Bekannte und neue Wege zur Synthese der Enolester **3–5**, **7–9** und **12**



A. Synthese der Enolsulfonsäureester **3–5** aus **2** und Sulfonylfluoriden (Weg A)

Kürzlich wurde gezeigt, daß sich Trimethylsilyl-enolether mit Sulfonylfluoriden unter Fluorid-Katalyse mit hohen Ausbeuten in Sulfonsäure-enolester verwandeln lassen⁹⁾. Unter vergleichbaren Bedingungen liefern Nonfluorbutansulfonylfluorid und Benzolsulfonylfluorid in Gegenwart von katalytischen Mengen Benzyltrimethylammoniumfluorid (BTAF) oder Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) mit den Silylethern **2** die Sulfonester **3** und **4** in hohen Ausbeuten, wie sich Tab. 1 entnehmen läßt: Dabei findet sich innerhalb der NMR-Genauigkeit das *E/Z*-Verhältnis der Edukte **2** auch in den Produkten **3** und **4** wieder. Eine deutliche Verschiebung tritt nur bei sehr langer Reaktionsdauer (**4e**) oder bei starken Ne-

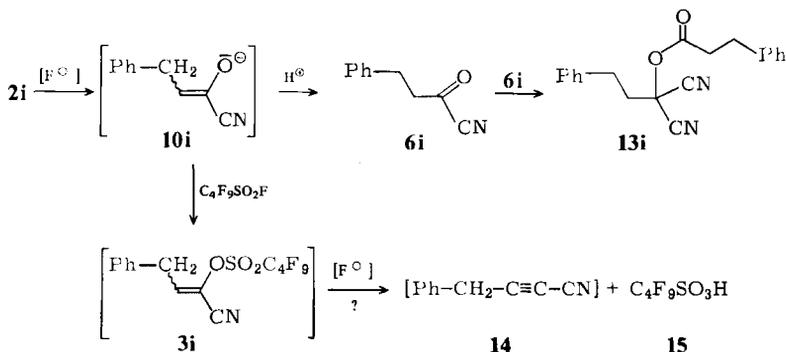
benreaktionen (**3g**) ein. Einschränkend ist anzumerken, daß das thermodynamische *E/Z*-Verhältnis weder bei **2**¹⁾ noch bei **3** bzw. **4** bekannt ist.

Tab. 1. Umsetzung von 2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitrilen (**2**) mit Sulfonylfluoriden nach Weg A – Ausbeuten und *E/Z*-Verhältnisse der isolierten (1-Cyanvinyl)-sulfonate **3**, **4** und **5**

Edukt	R ¹	R ²	(<i>E/Z</i>)	R	Produkt	Ausb. %	(<i>E/Z</i>)
2a	Me	Me	—	C ₄ F ₉	3a	90	—
2a			—	C ₆ H ₅	4a	60 ^{a)}	—
2b	Et	Me	(55:45)	C ₄ F ₉	3b	87	(55:45)
2b			(55:45)	C ₆ H ₅	4b	78	(55:45)
2b			(55:45)	CH ₃	5b	26 ^{b)}	(50:50)
2c	Et	Et	—	C ₄ F ₉	3c	78	—
2c			—	C ₆ H ₅	4c	80	—
2d	—[CH ₂] ₅ —		—	C ₄ F ₉	3d	90	—
2d			—	C ₆ H ₅	4d	52	—
2e	PhCH ₂	Me	(55:45)	C ₄ F ₉	3e	76	(55:45)
2e			(55:45)	C ₆ H ₅	4e	63 ^{c)}	(67:33)
2f	H	H	—	C ₆ H ₅	4f	— ^{d)}	—
2g	Me	H	(35:65)	C ₄ F ₉	3g	22 ^{e)}	(45:55)
2g			(35:65)	C ₆ H ₅	4g	— ^{f)}	—
2h	H ₂ C=CH	H	(37:63)	C ₄ F ₉	3h	8 ^{g)}	— ^{g)}
2i	PhCH ₂	H	(27:73)	C ₄ F ₉	3i	— ^{h)}	—
2i			(27:73)	C ₄ F ₉	3i	— ^{h,i)}	—

^{a)} Mit Bu₄NF als Katalysator: 50% **4a**. — ^{b)} Reaktionszeit 20h; 45% **2b** zurückisoliert; **5b** ist verunreinigt. — ^{c)} Reaktionszeit 10 Tage; vierfache Katalysatormenge. — ^{d)} KF/18-Krone-6 als Katalysator; Zersetzung. — ^{e)} Reaktionszeit 24 h; teilweise Zersetzung; Produkt verunreinigt mit dimerem Acylcyanid. — ^{f)} Nach 5 Tagen bei Raumtemperatur; Edukte und Zersetzung. — ^{g)} Produkt verunreinigt; *E/Z*-Verhältnis nicht bestimmt; weitgehend Zersetzung. — ^{h)} Reaktionszeit 7 Tage (IR-Kontrolle); Edukt, Acylcyanid und dimeres Acylcyanid (15%) isoliert. — ⁱ⁾ Vierfache Katalysatormenge.

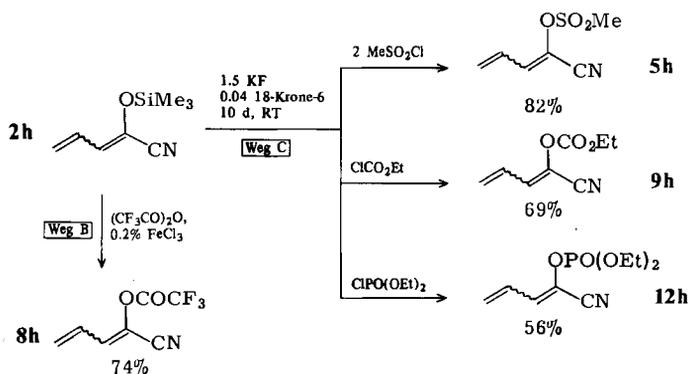
Mit Methansulfonylfluorid überwiegen Zersetzungsreaktionen. Das Gleiche gilt, wenn **2** nicht voll alkyliert ist, d. h. R¹ und/oder R² = H. Im Falle von **2i** ließ sich in dem komplexen Reaktionsgemisch das Acylcyanid **6i** sowie das „dimere“ Acylcyanid **13i** nachweisen. Es muß also — im Gegensatz zu den doppelt substi-



tuierten Derivaten **2a–e** – das intermediäre Enolat-Ion **10i** protoniert worden sein. Das erforderliche Proton könnte aus zunächst gebildetem Sulfonyl-enolester **3i** durch fluoridkatalysierte Eliminierung von Sulfonsäure **15** erzeugt werden. Das zu fordernde Butinnitril **14** konnte nicht nachgewiesen werden; vermutlich polymerisiert es unter den Reaktionsbedingungen.

B. Synthese der Dienolester **5h**, **8h**, **9h** und **12h** aus **2h** auf den Wegen B und C

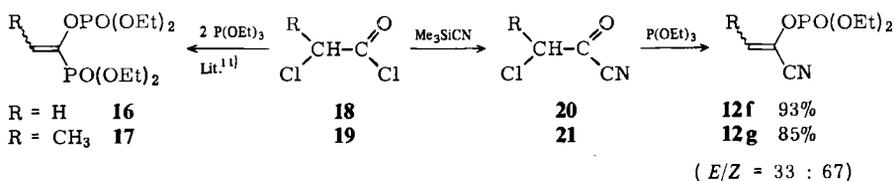
Das Derivat **2h** unterscheidet sich von allen anderen durch eine zusätzliche, konjugierte Doppelbindung. Es sollte deshalb geprüft werden, ob sich der Dienolsilylether **2h**, der auf Weg A nur minimale Mengen Sulfonsäureester **3h** liefert, auf den bei anderen Derivaten von **2** schon bewährten Wegen B und C in die Ester **5h**, **8h**, **9h** und **12h** verwandeln läßt. Tatsächlich gelingen, wie das folgende Reaktionsschema zeigt, die Umsetzungen recht glatt. Dabei steigen auf Weg C die Ausbeuten, wenn man die Reaktion nicht bei $-40^{\circ}\text{C}^{1)}$, sondern bei Raumtemperatur ablaufen läßt. In allen Fällen bleibt das in **2h** vorhandene *E/Z*-Verhältnis von 63:37 in den Produkten erhalten (s. u.).



C. Synthese der Enolester **5**, **9** und **12** aus den Acylcyaniden **6** (Weg D)

Die rasche „Dimerisierung“ von Acylcyaniden unter Baseneinfluß (vgl. **6i** → **13i**) stört grundsätzlich die Acylierung, Sulfonylierung und Phosphorylierung eines direkt erzeugten Acylcyanid-enolats **10**. Dennoch läßt sich der Umweg über die Silylenolether **2** vermeiden, wenn zur Mischung von Acylcyanid und Säurechlorid langsam Triethylamin getropft wird. Nach diesem Reaktionsmuster entstehen die in Tab. 2 genannten Enolester **5**, **9** und **12** in meist brauchbaren Ausbeuten. Allerdings sinken bei den Phosphorsäureestern die Ausbeuten mit abnehmender Alkylgruppenzahl auf Null (**12a** > **12g** > **12f**). **12f** und **g** sind jedoch aus den α -Chloracylcyaniden **20** und **21** in einer Perkow-Reaktion¹⁰⁾ glatt zu synthetisieren, in Analogie zu den aus α -Chloracylchloriden **18** und **19** zugänglichen Enolphosphaten **16** und **17**¹¹⁾. Diese Methode ergänzt zusammen mit den Wegen C und D

den in der Patentliteratur beschrieben, nur begrenzt gangbaren Weg über α -Chlorcyanhydrine¹²⁾ zu den Enolestern **5** und **12**.



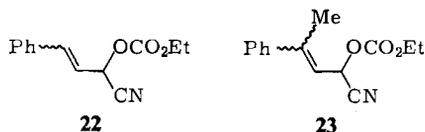
Tab. 2. Acylcyanid-enol-Derivate aus Acylcyaniden **6** – Ausbeuten und *E/Z*-Verhältnisse der nach Weg D dargestellten substituierten Propennitrile **5**, **9** und **12**

Edukt	Säurechlorid	Produkt	Ausb. %	(<i>E/Z</i>)	Lit.-Ausb. %	(<i>E/Z</i>)
6f	CH ₃ SO ₂ Cl	5f	91 ^{a)}	—	94 ¹⁾	—
6g	CH ₃ SO ₂ Cl	5g	69	(18:82)	53 ¹⁾	(30/70)
6a	CH ₃ SO ₂ Cl	5a	84	—	26–65 ¹⁾	—
6f	C ₂ H ₅ OCOC	9f	45	—	36 ^{13a)}	—
6g	C ₂ H ₅ OCOC	9g	57	(18:82)	50 ^{13a)}	(12/88)
6a	C ₂ H ₅ OCOC	9a	82	—	—	—
6i	C ₂ H ₅ OCOC	9i	63 ^{b)}	(42:58)	—	—
6k	C ₂ H ₅ OCOC	9k	91 ^{c)}	(11:89)	—	—
6f	(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)Cl	12f	— ^{d)}	—	64 ^{12b)} , 61 ¹⁵⁾	—
6g	(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)Cl	12g	32	— ^{e)}	—	—
6a	(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)Cl	12a	76	—	23 ¹⁶⁾	—

^{a)} Im Gemisch mit Methansulfonylchlorid. — ^{b)} Enthält **22** (siehe Text). — ^{c)} Enthält **23** (siehe Text). — ^{d)} Laut ¹H-NMR-Spektrum nur Spuren **12f**. — ^{e)} Verunreinigt: über *E/Z*-Verhältnis keine exakte Aussage möglich.

Unabhängig von uns haben inzwischen *Oku* und Mitarb.¹³⁾ sowie *Jellal* und *Santelli*¹⁴⁾ ebenfalls Enolester vom Typ **7** bzw. **9** durch Acylierung von **6** mit Carbonsäurechloriden und -anhydriden, meist in Gegenwart von Pyridin, beschrieben. Soweit Parallelbeispiele existieren (**9f** und **g**) liegen die nach Tab. 2 erzielten Ausbeuten etwas höher.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die Ester **9i** und **9k** bei der Synthese teilweise zu den Isomeren **22** und **23** umlagern.



D. Elektronische Wirkung der Estergruppen in den Enolestern **3–5**, **7–9** und **12**

Eine Besonderheit der Silylenolether **2** sowie der Enolester **3–5**, **7–9** und **12** besteht darin, daß der Enoldonorgruppe am gleichen C-Atom die Cyangruppe als Acceptor gegenübersteht. Die summarische Wirkung dieser beiden gegenläufigen

Effekte auf die C=C-Doppelbindung läßt sich, wie bereits gezeigt¹⁾, gut an der relativen Verschiebung der ¹³C-NMR-Signale am C-3-Atom ablesen. Diese nimmt mit sinkender Donorwirkung in der Reihe OCH₃ > OSiMe₃ > OCOR stark ab ($\Delta\delta \approx 21$ ppm), ändert sich aber für die Enolestergruppierung vom Typ **5**, **7** und **8** nur um $\Delta\delta \approx 3$ ppm¹⁾. Die „neuen“ Ester erweitern den Bereich auf ≈ 6 ppm, wobei sich alle bisher bekannten Estergruppen bei sonst gleichem Substitutionsmuster nach wachsendem δ C-3 (= sinkender Donorstärke) wie folgt ordnen:

OP(O)(OEt)₂ < OCO₂Et < OCOCH₃ < OCOCF₃ < OSO₂Me \approx OSO₂Ph < OSO₂C₄F₉. Trotz der geringen Unterschiede ist die noch relativ starke Donorwirkung der Enolphosphatgruppen in **12** erstaunlich. Alle diese Enolestergruppen sind stärkere Donoren als das Chlor in α -Chloracrylonitril.

E. Zuordnung der E/Z-Konfigurationen in **3–5**, **7–9** und **12**

Die für die schon beschriebenen Derivate von **2** und **5** ausführlich diskutierten Kriterien der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren¹⁾ lassen sich weitgehend auf die neuen Ester **3**, **4**, **7–9** und **12** übertragen, so daß sich eine Diskussion erübrigt. Im Falle von **12g** stützt die zusätzliche ³¹P/H(R)-Kopplung die getroffene Zuordnung, da, wie von Enolphosphaten bekannt¹⁷⁾, die cisoiden Anordnung dieser Atome eine größere Kopplungskonstante erzeugt als die transoiden.

Auch die E- und Z-Isomeren der Butadienderivate **2h**, **5h**, **8h** und **12h** lassen sich anhand dieser Kriterien¹⁾ identifizieren. Entscheidender Leitwert ist die im vollgekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum sichtbare Kopplung zwischen Nitril-Kohlenstoff und 3-H. Mit ³J_{3-H,C-1} = 4 und 11 Hz ist die getroffene Z/E-Zuordnung zweifelsfrei gesichert¹⁸⁾. Die Analyse der teilweise komplexen ¹H-NMR-Spektren wurde im Falle von **2h** und **5h** durch Spektrensimulation¹⁹⁾ abgesichert.

F. Einige Reaktionen des Silylenolethers **2f** sowie der Enolester **5f** und **12f**

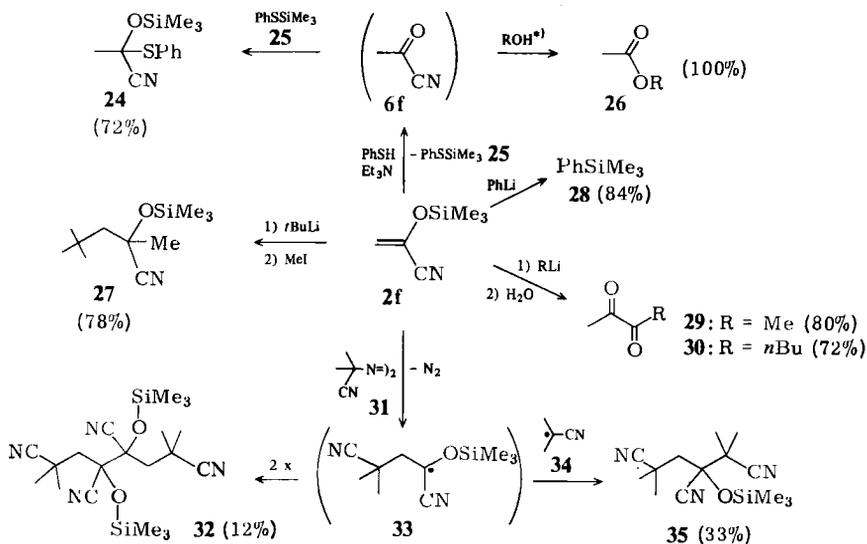
1. Reaktionen des 2-(Trimethylsilyloxy)-2-propennitrils (**2f**)

Infolge der bei Silylenolethern im Vergleich zu gesättigten Silylethern um ca. 25%²⁰⁾ verringerten O–Si-Bindungsenergie werden auch die Nitrilderivate **2** nicht nur von Fluorid- und Methanolat-Ionen (s.o.)¹⁾, sondern auch von Wasser und Alkoholen rasch gespalten. Aus Schema 2 ist zu ersehen, daß **2f** so glatt in Essigsäureester **26** übergeführt werden kann. Selbst Thiophenol spaltet in Gegenwart von Triethylamin die O–Si-Bindung. Es ist anzunehmen, daß Acetylcyanid (**6f**) entsteht, welches anschließend den gleichzeitig gebildeten Phenyl-trimethylsilylthioether (**25**) zu dem ungewöhnlichen Produkt **24** addiert.

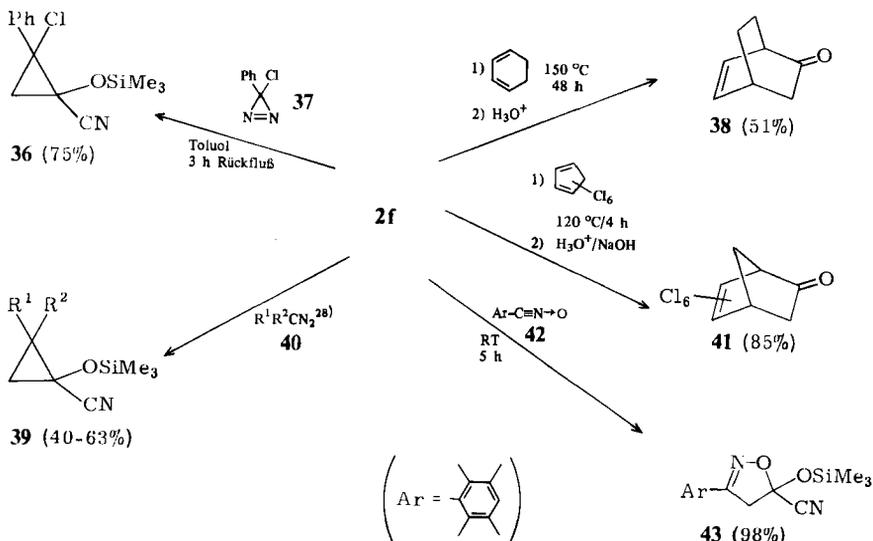
Nicht nur wegen der leichten Spaltbarkeit der O–Si-Bindung, sondern auch wegen der deutlichen Donorwirkung der O-Silylgruppe neigt **2f** wesentlich weniger zur Reaktion mit Nucleophilen im Sinne einer Michael-Addition als das technisch zugängliche und breit untersuchte α -Chloracrylonitril²¹⁾. Definierte Produkte werden jedoch aus **2f** und Lithiumorganylen erhalten. Dabei wirkt Phenyllithium lediglich entsilylierend: Man isoliert 84% (Trimethylsilyl)benzol (**28**). Dagegen greifen Methyl- und *n*-Butyllithium **2f** an der Nitrilgruppe an, so daß auf einem ungewöhnlichen, aber vielleicht nützlichen Wege die 1,2-Diketone **29** und **30** entstehen^{22a)}. Im Gegensatz dazu addiert sich *tert*-Butyllithium an die C=C-

Bindung^{22b)}, wobei sich das Produkt durch rasche Methylierung als **27** abfangen läßt. Möglicherweise liegt hier eine Elektronentransferreaktion mit intermediärem Radikalanion vor²³⁾. Daß auch freie Radikale wie **34** glatt an **2f** addieren können, zeigen die Produkte **32** und **35**. Dabei ist als Zwischenstufe das Radikal **33** anzunehmen, das nach *Viehe*²⁴⁾ als capto-dativ stabilisiert anzusehen ist.

Schema 2



*) Allgemeine Reaktion, siehe z. B. Lit.⁵⁾.

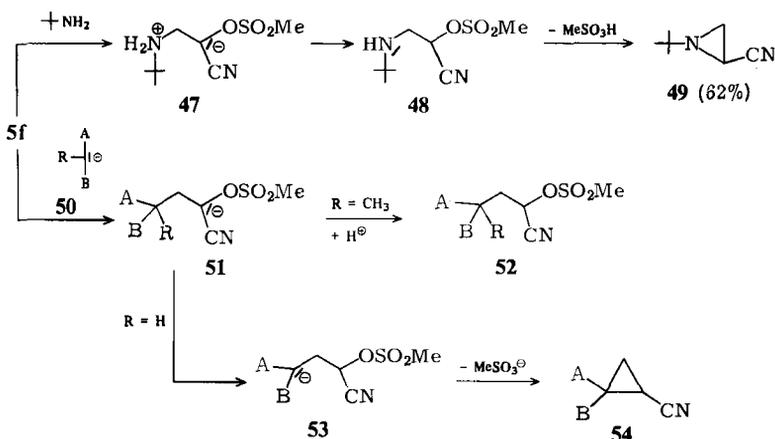
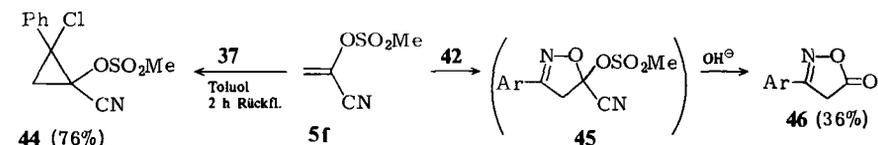


Als Komponente für Cycloadditionen ist das relativ reaktionsträge **2f** dem häufig eingesetzten α -Chloracrylonitril²⁵⁾ nur dann vorzuziehen, wenn im Addukt die verkappte Carbonylgruppe unter sehr milden Bedingungen ($\text{H}_3\text{O}^+/\text{NaOH}^{26)}$, $\text{Et}_3\text{N} \cdot 2 \text{HF}/\text{NaOH}^{27)}$ freigesetzt werden soll.

Als Carbenquellen für [2 + 1]-Cycloadditionen haben sich bisher nur das Diazirin **37** und die Diazoverbindungen **40**²⁸⁾ bewährt, wobei **2f** einen Zugang zu Cyclopropanon-Derivaten (**36, 39**) eröffnet. Als Dienophil vermag **2f** sowohl mit elektronenreichen als auch elektronenarmen Dienen zu reagieren, wie die Cycloaddukte **38** und **41** zeigen. Die bei [3 + 2]-Cycloadditionen sehr universellen Nitriloxide bewähren sich auch hier ausgezeichnet. Aus **2f** und **42** entsteht das Isoxazolin **43** nahezu quantitativ. Wie zu erwarten, vermindert bereits eine Alkylgruppe (R^1) an C-3 die Neigung der Doppelbindung von **2** für Cycloadditionen so stark, daß keine Cycloaddukte mehr zu fassen sind.

2. Reaktionen des (1-Cyanvinyl)-methansulfonats (5f)

Da, wie gezeigt¹⁾ (s.o.), die Donorwirkung des Enolsauerstoffs in Form einer Sulfonestergruppe am stärksten geschwächt wird, war zu erwarten, daß im Ver-



50	A	B	R	52	54
a	CO ₂ Et	CO ₂ Et	H	---	80%
b	CO ₂ Et	COMe	H	---	73%
c	CO ₂ Et	CN	H	---	61%

50	A	B	R	52	54
d	COMe	COMe	H	---	40%
e	CN	CN	H	---	---
f	CO ₂ Et	CO ₂ Et	Me	78%	---

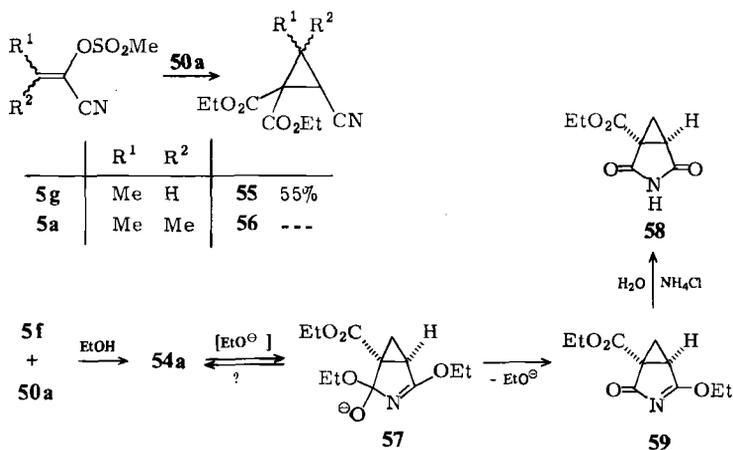
gleich zum Silylenolether **2f** der Sulfonsäure-enoleder **5f** eher die von α -Chloracrylonitril bekannten Reaktionen zeigt. Das ist jedoch nur sehr begrenzt der Fall.

An **5f** versagen Diels-Alder-Reaktionen mit Cyclopentadien, Hexachlorcyclopentadien, Tetraphenylcyclopentadienon und 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäureester unter verschiedenen Bedingungen. Dagegen wird, wie an **2f**, das aus dem Diazirin **37** erzeugte Carben glatt zu **44** addiert. Danach dürften auch hier die Diazoverbindungen **40** als Carbenquellen geeignet sein. Das Nitriloxid **42** benötigt wesentlich länger zur Bildung des Cycloadduktes **45**, das als Isoxazolone **46** isoliert wird.

Auffälligerweise erzeugen alle an **2f** geprüften Lithiumorganyle (s. o.) mit **5f** nur Polymere. Definierte Addukte von Nucleophilen sind offenbar nur zu fassen, wenn sich die primär entstehenden Anionen sehr rasch entweder durch Umprotonieren oder intramolekularen Ringschluß unter Ausstoßung des Methansulfonat-Ions (Analogie zu α -Chloracrylonitril) stabilisieren. Bei der glatten Addition von *tert*-Butylamin an **5f** treten beide Phänomene zusammen auf: Das primäre Zwitterion **47** stabilisiert sich zunächst durch Umprotonierung zu **48**, das unter 1,3-Eliminierung in das Aziridin **49** übergeht. Die Anionen **50a–f** (in THF mit Natriumhydrid erzeugt) bilden über die Anionen **51** und **53** relativ glatt die Cyclopropane **54a–d**.

Die Ergebnisse entsprechen den mit α -Chloracrylonitril erzielten^{28,29}. Hier wie dort versagt Malononitril (**50e**) den Ringschluß, vielleicht infolge konkurrierender Selbstkondensation³⁰.

Wie das Beispiel **55** zeigt, gelingt Addition des Malonester-Anions **50a** und Cyclopropanringschluß auch noch mit dem monoalkylierten Sulfonsäureestern **5g**, während mit dem Dimethylderivat **5a** die Reaktion zum erwarteten **56** auch bei starker Variation der Bedingungen ausbleibt.



Bemerkenswert verläuft die Reaktion von **5f** mit Malonestern in Ethanol/Natriumethanolat. Man isoliert nicht das Cyclopropan **54a**, sondern den Bicyclus **58**. Möglicherweise verläuft die Reaktion über den Angriff von Ethanolat auf die

Nitrilgruppe zunächst zu **57** und **59**. Allerdings ist ein direkter Ringschluß zu **58** bei der wäßrigen Aufarbeitung (über das Amid) ebenfalls denkbar³¹⁾.

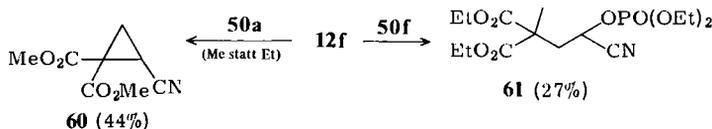
Das hier angewandte Prinzip einer Cyclopropansynthese – nach Micheal-Addition 1,3-Eliminierung mit nucleofuger Abgangsgruppe im Michael-Substrat – wurde erst 1965 von Schmidt³²⁾ formuliert und bisher nur auf wenige Systeme $H_2C=CXY$ angewandt (X, Y = CO_2Et , $OP(O)(OEt)_2$ ³²⁾; SPh, $\oplus PPh_3$ ³³⁾; H, SMe ³⁴⁾; Cl, CN ²⁹⁾.

Wenn im Anion **50** der Rest R kein Proton, sondern z.B. eine Alkylgruppe darstellt, ist die Umprotonierung des Anions **51** zu **53** ausgeschlossen. Tatsächlich isoliert man bei der Reaktion von **5f** mit **50f** 78% des normalen Michael-Adduktes **52f**. Allerdings schlugen zahlreiche Versuche, **51f** durch Alkylierung mit Methyljodid abzufangen, fehl. Man muß deshalb vermuten, daß **51f** bereits in der Reaktionslösung protoniert wird, wobei der sichere Nachweis der Protonenquelle noch aussteht.

3. Reaktionen von (1-Cyanvinyl)-diethyl-phosphat (**12f**)

Wegen der im Vergleich zur Sulfonsäureestergruppe deutlich schwächer elektronenziehenden Phosphatestergruppe (s.o.) wurde **12f** an Stelle von **5f** in einige der oben beschriebenen Reaktionen eingesetzt. Da jedoch die Reaktionsbedingungen verschärft werden mußten und die Phosphatestergruppe grundsätzliche Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung und Reinigung bereitete, unterblieb eine systematische Untersuchung.

Während *tert*-Butyllithium auch mit **12f** nur Zersetzungsprodukte liefert, addieren sich sowohl die Anionen des Malonesters **50a** als auch des Methylmalonesters **50f** an **12f** in mäßigen Ausbeuten zu **60** bzw. **61**.



G. Schlußfolgerungen

In den Silylenolethern **2** sowie in den Enolestern **3–5**, **7–9** und **12**, für die z.T. neue Synthesen beschrieben werden, wird der Donoreffekt des Enolsauerstoffs durch den Acceptor-effekt der am gleichen Kohlenstoffatom stehenden Nitrilgruppe eindeutig, aber nicht sehr stark überkompensiert, so daß sowohl im Grundzustand (¹H- und ¹³C-NMR-Daten), als auch im Übergangszustand bei Cycloadditionen und Michael-Additionen die Eigenschaften bzw. die Reaktivität des α -Chloracrylonitrils nicht ganz erreicht werden. Vorteile bieten sich wahrscheinlich bei radikalischen Additionen und wenn die spezifischen funktionellen Gruppen in **2–5**, **7–9** und **12** erwünscht sind. Außerdem entfällt die Beschränkung auf den Grundkörper. Besonderes Interesse beanspruchen die Derivate **2** mit einer Methylgruppe in 3-Stellung. Wie in der nachfolgenden X. Mitteilung³⁵⁾ gezeigt wird, reicht die acidifizierende Wirkung der Cyangruppe aus, um 3-ständige Methylgruppen zu deprotonieren. Diese Reaktion erlaubt die Redoxumpolung von Carbonsäuren.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie der *BASF AG*, Ludwigshafen/Rhein, für die Förderung dieser Untersuchung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Film oder CHCl_3 , Perkin-Elmer 157 G und Beckman Acculab 4. — ^1H -NMR-Spektren: Varian T 60, Varian EM 390, Bruker WH 400 [Standard: TMS = 0.00 ppm, CHCl_3 = 7.27 ppm, CH_2Cl_2 = 5.35 ppm, CH_3CN = 1.95 ppm, 1,4-Dioxan = 3.68 ppm]. — ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WH 90 (22.6 MHz) und WH 400 (100.6 MHz) [Standard: TMS = 0.00 ppm, CDCl_3 = 77.00 ppm]. — Massenspektren: Varian CH 7 (70 eV). — Schmelzpunkte: Heitzschmikroskop der Fa. Reichert, korrigiert. — Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden gereinigt, Tetrahydrofuran, Diethylether, *tert*-Butylmethylether und Dimethoxyethan wurden in einer Umlaufapparatur über Kalium/Benzophenon oder Natriumhydrid getrocknet und unmittelbar vor Gebrauch destilliert. — Zur Destillation kleinerer Ansätze wurde eine Kugelrohrdestillationsapparatur verwendet. Die angegebenen Siedepunkte entsprechen dann der Temperatur des Luftbades.

1) *Synthese der Sulfonsäureester 3–5 aus 2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitrilen (2) und Nonafluorbutansulfonylfluorid, Benzolsulfonylfluorid oder Methansulfonylfluorid unter Benzyltrimethylammonium-fluorid (BTAF)-Katalyse (Weg A)*

1a) *Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1)*: Unter Feuchtigkeitsausschluß wird die Lösung von 85.0 mg (0.50 mmol) BTAF sowie 5.00 mmol Sulfonylfluorid in 5 ml THF auf 0°C gekühlt und mittels einer Spritze mit 5.00 mmol **2** versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. (ca. 15 min) wird noch 1.5–2 h gerührt. Anschließend werden 5 ml Pentan zugegeben und ausgefallene Salze abgetrennt. Die Destillation mit einer Kugelrohrapparatur führt nach Abziehen des Lösungsmittels zu den Produkten **3–5**. Ausbeuten und *E/Z*-Verhältnisse werden im Text diskutiert (s. Tab. 1); Namen, Siedepunkte, spektroskopische und analytische Daten s. Tab. 3 und 4.

1b) *(1-Cyan-2-methyl-3-phenyl-1-propenyl)-benzolsulfonat (4e)*: Nach AAV 1 werden 3.45 g (10.0 mmol) **2e** mit 1.68 g (10.5 mmol) Benzolsulfonylfluorid und 1 Spatelspitze BTAF in 5 ml THF umgesetzt und aufgearbeitet. Da laut ^1H -NMR-Spektrum noch größtenteils Edukt vorliegt, wird nach und nach weiteres BTAF [insgesamt ≈ 600 mg (4.00 mmol)] zugegeben und ohne Solvens 10 Tage bei Raumtemp. gerührt (^1H -NMR-Kontrolle). Die Kugelrohrdestillation liefert 2.87 g (Sdp. 185°C/0.01 Torr) verunreinigtes **4e**, das über eine verspiegelte 20-cm-Ringspaltkolonne gereinigt wird: 1.97 g (63%) mit Sdp. 185–189°C/0.005 Torr. Spektroskopische und analytische Daten siehe Tab. 3 und 4.

1c) *Versuch zur Darstellung von (1-Cyanvinyl)-benzolsulfonat (4f)*: Die Lösung von 705 mg (5.00 mmol) **2f** und 800 mg Benzolsulfonylfluorid in 5 ml CCl_4 wird nach Zugabe einer Spatelspitze KF und katalytischer Mengen 18-Krone-6 erwärmt, wobei rasch Dunkel-färbung auftritt. Isoliert werden nicht identifizierbare Produkte.

1d) *Versuche zur Darstellung von (1-Cyan-1-propenyl)-benzolsulfonat (4g) und (1-Cyan-1-propenyl)-nonafluorbutansulfonat (3g)*

4g: Nach AAV 1 werden 780 mg (5.02 mmol) **2g** mit 800 mg (5.00 mmol) Benzolsulfonylfluorid und 85.0 mg (0.50 mmol) BTAF umgesetzt. Man erhält 1.40 g gelbbraune Flüssigkeit. Destillativ (Kugelrohrföfen) werden isoliert: 1) 318 mg farblose Flüssigkeit (Sdp. bis 100°C/8 Torr), hauptsächlich Edukt; 2) 568 mg (71%) Benzolsulfonylfluorid mit Sdp. 80°C/1 Torr. Ein ähnlicher Versuch liefert nach 5 Tagen Reaktionszeit weitgehend Edukt und Zersetzungsprodukte.

3g: Nach AAV 1 werden 780 mg (5.02 mmol) **2g** mit 1.51 g (5.00 mmol) Nonafluorbutansulfonylfluorid und 85.0 mg (0.50 mmol) BTAF zur Reaktion gebracht. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man 740 mg blaßgelbe Flüssigkeit (weitgehend **2g**), die erneut

Tab. 3. Analytische Daten der neu dargestellten Enolsulfonsäureester 3–5

Nr.	Name	Summenformel (Molmasse) Sdp. °C/Torr	C	H	N	S	Massenspektrum <i>m/z</i> (%)
3a	(1-Cyan-2-methyl-1-propenyl)-nonafluorbutansulfonat	$C_9H_6F_9NO_3S$ (379.2) 125/12	Ber. 28.51 Gef. 29.09	1.59 1.42	3.69 3.94	8.46 8.73	379 (M^+ , 4.8), 219 (6.0), 96 (19.9), 80 (13.3), 70
4a	(1-Cyan-2-methyl-1-propenyl)-benzolsulfonat	$C_{11}H_{11}NO_3S$ (237.3)	Ber. 55.68 Gef. 55.84	4.67 4.59	5.90 6.39	13.51 13.39	237 (M^+ , 3.2), 141 (59.7) 77 (100)
3b	(1-Cyan-2-methyl-1-butenyl)-nonafluorbutansulfonat	Schmp. 62–65 °C ^{d)} $C_{10}H_8F_9NO_3S$ (393.2) 125/4	Ber. 30.54 Gef. 30.86	2.05 1.95	3.56 3.75	8.15 8.67	393 (M^+ , 5.6), 219 (8.3), 110 (8.6), 94 (7.4), 84 (70.4), 69 (100)
4b	(1-Cyan-2-methyl-1-butenyl)-benzolsulfonat	$C_{12}H_{13}NO_3S$ (251.3) 120/0.01	Ber. 57.35 Gef. 57.83	5.21 5.22	5.57 5.49	12.76 12.64	251 (M^+ , 1.1), 141 (59.3), 110 (0.8), 94 (1.9), 84 (26.7), 77 (100)
5b	(1-Cyan-2-methyl-1-butenyl)-methansulfonat	$C_7H_{11}NO_3S$ (189.2) 100/0.1			a)		189 (M^+ , 4.1), 84 (100)
3c	(1-Cyan-2-ethyl-1-butenyl)-nonafluorbutansulfonat	$C_{11}H_{10}F_9NO_3S$ (407.3) 150/18	Ber. 32.44 Gef. 32.64	2.47 2.62	3.44 3.34	7.87 8.74	407 (M^+ , 3.3), 219 (6.6), 98 (37.9), 69 (100)
4c	(1-Cyan-2-ethyl-1-butenyl)-benzolsulfonat	$C_{13}H_{15}NO_3S$ (265.3) 130/0.01	Ber. 58.85 Gef. 59.37	5.70 5.62	5.28 5.32	12.09 12.28	
3d	(Cyancyclohexyldenmethyl)-nonafluorbutansulfonat	$C_{11}H_{10}F_9NO_3S$ (419.3) 80/0.01	Ber. 34.37 Gef. 34.82	2.40 2.67	3.34 3.09	7.65 8.13	419 (M^+ , 2.1), 219 (5.3), 136 (16.2), 109 (44), 81 (100), 69 (45)
4d	(Cyancyclohexyldenmethyl)-benzolsulfonat	$C_{13}H_{15}NO_3S$ (277.3) $160/3 \times 10^{-5}$	Ber. 60.63 Gef. 60.99	5.45 5.50	5.05 5.13	11.56 11.43	
3e	(1-Cyan-2-methyl-3-phenyl-1-propenyl)-nonafluorbutansulfonat	$C_{15}H_{10}F_9NO_3S$ (455.3) 125–130/0.01	Ber. 39.57 Gef. 39.87	2.21 2.19	3.08 3.04	7.04 8.03	
4e	(1-Cyan-2-methyl-3-phenyl-1-propenyl)-benzolsulfonat	$C_{17}H_{15}NO_3S$ (313.4) 185–189/0.005 ^{e)}	Ber. 65.15 Gef. 65.07	4.82 5.01	4.47 4.28	10.23 10.09	

a) Verunreinigt. — b) Keine Meßdaten vorhanden. — c) Destillation über verspiegelte 20-cm-Ringspaltkolonne (Fischer). — d) (Et₂O/Pentan).

Tab. 4. Spektroskopische Daten der nach AAV 1 dargestellten Sulfonsäureester 3–5

Nr.	Z/E	¹ H-NMR (CDCl ₃) ppm, J (Hz)	¹³ C-NMR (CDCl ₃) ppm ^{d)}	IR (Film) cm ⁻¹
3a	—	2.07 + 2.17 (2s, je 3H, 2 CH ₃)	b)	2230 (CN) 1650 (C=C)
4a	—	1.94 + 2.10 (2s, je 3H, 2 CH ₃), 7.40–8.14 (m, 5H, C ₆ H ₆)	b)	2225 ^{e)} (CN) 1655 (C=C)
3b	45	1.23 (t, J = 8, 3H, CH ₂ CH ₃), 2.18 (s, 3H, CH ₃) 2.48 (q, J = 8, 2H, CH ₂)	10.9, 11.8 (2q, CH ₃ CH ₂), 16.5, 18.3 (2q, CH ₃), 25.5, 28.1 (2t, CH ₂)	2230 (CN), 1650 (C=C)
	55	1.29 (t, J = 8, 3H, CH ₂ CH ₃), 2.14 (s, 3H, CH ₃), 2.54 (q, J = 8, 2H, CH ₂)	111.1, 111.4 (2s, CN), 116.3, 116.9 (2s, C-1), 115.8, 156.1 (2s, C-2) ^{d)}	
4b	45	1.14 (t, J = 8, 3H, CH ₂ CH ₃), 2.14 (s, 3H, CH ₃), 2.42 (q, J = 8, 2H, CH ₂), 7.40–8.14 (m, 5H, C ₆ H ₅ , zusätzlich C ₆ H ₅ des E-Isomeren)	11.0, 12.0 (2q, CH ₃ CH ₂) 16.1, 18.0 (2q, CH ₃), 25.0, 27.8 (2t, CH ₂), 112.3 112.6 (2s, CN) 115.9, 116.3 (2s, C-1)	2225 (CN), 1645 (C=C)
	55	1.24 (t, J = 8, 3H, CH ₂ CH ₃), 1.97 (s, 3H, CH ₃), 2.47 (q, J = 8, 2H, CH ₂)	128.5, 129.4, 134.9 (3d, Aromat), 135.17, 135.23 (2s, Aromat-C-1), 153.8, 154.4 (2s, C-2)	
5b	50 ^{e)}	1.14 + 1.21 (2t, J = 8, 3H, CH ₃ CH ₂), 2.04 + 2.12 (2s, 3H, CH ₃) 2.42 + 2.45 (2q, J = 8, 2H, CH ₂), 3.30 (s, 3H, OSO ₂ CH ₃)	11.0, 11.9 (2q, CH ₃ CH ₂), 16.2, 18.1 (2q, CH ₃), 25.1, 27.8 (2t, CH ₂), 39.1 (s, OSO ₂ CH ₃), 112.8, 113.0 (2s, CN), 115.6, 115.9 (2s, C-1) 153.9, 154.5 (2s, C-2)	2225 (CN), 1645 (C=C)
	50			
3c	—	1.15 + 1.20 (2t, J = 8, 6H, 2 CH ₃), 2.44 + 2.50 (2q, J = 8, 4H, 2 CH ₂)	b)	2225 (CN), 1635 (C=C)
4c	—	1.02 + 1.15 (2t, J = 8, 6H, 2 CH ₃), 2.29 + 2.42 (2q, 4H, 2 CH ₂), 7.40–8.14 (m, 5H, C ₆ H ₅)	b)	2215 (CN) 1630 (C=C)
3d	—	1.39–2.10 (m, 6H), 2.20–2.77 (m, 4H)	b)	2220 (CN), 1640 (C=C)
4d	—	1.11–2.68 (m, 10H), 7.45–8.18 (m, 5H)	b)	2225 (CN), 1635 (C=C)
3e	45	1.95 (s, 3H, CH ₃), 3.67 (s, 2H, CH ₂), 7.28 (mc, 5H, C ₆ H ₅ , zusätzlich C ₆ H ₅ von E),	17.0, 18.9 (2q, CH ₃), 38.2, 40.9 (2t, CH ₂), 111.4, 111.7 (2s, CN), 117.1, 117.9 (s, C-1), 127.8, 127.9, 128.8, 129.2, 129.3 (5d, aromat.-H), 134.8, 135.0 (2s, Aromat-C-1), 152.7, 153.2 (2s, C-2) ^{d)}	2220 (CN), 1645 (C=C)
	55	1.88 (s, 3H, CH ₃), 3.70 (s, 2H, CH ₂)		
4e	33	1.95 (s, 3H, CH ₃), 3.59 (s, 2H, CH ₂), 7.15 (mc, 5H, C ₆ H ₅ CH ₂ , zusätzlich C ₆ H ₅ CH ₂ des E-Isomeren), 7.35–8.04 (m, 5H, C ₆ H ₅ SO ₂), zusätzlich von E),	16.5, 18.5 (q, CH ₃), 37.7, 40.6 (t, CH ₂), 112.5, 112.9 (s, CN), 116.7, 117.4 (=C(CN)-), 126.7–129.6 (9 Signale, Aromat), 135.0 (d, C ^o von OSO ₂ C ₆ H ₅), 135.1, 135.8 (2s, 2 × Aro- mat-C), 150.6, 151.4 (2s, C=C(CN)-)	2215 (CN), 1640 (C=C)
	67	1.72 (s, 3H, CH ₃), 3.65 (s, 2H, CH ₂)		

a) Eindeutig (wahrscheinlich) dem Z-Isomeren zugeordnete Werte kursiv. — b) Keine Meßdaten vorhanden. — c) CDCl₃-Lösung. — d) ≈ 105–125 ppm Signale für C₄F₉. — e) Verunreinigt, Z/E-Verhältnis nicht exakt bestimmbar; 45% Edukt 2b zurückisoliert.

den beschriebenen Reaktionsbedingungen ausgesetzt wird. Nach 20 h bei Raumtemp. wird eingengt und destilliert. Man erhält 400 mg (22% bzgl. **2g**) mit Sdp. 130–140°C/18 Torr, die sich aus **3g** und Propionsäure-(1,1-dicyanpropylester) (**13g**)^{13b)} im Verhältnis 68:32 (¹H-NMR) zusammensetzen. — IR (Film): 3060 (=C–H), 2235 (CN), 1775 (CO₂R, **13g**), 1665 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): Signale für **3g** (Z-Isomeres kursiv): δ = 2.03 + 2.11 (2d, J = 7.5 Hz, 1.65H und 1.35H, CH₃); 6.59 + 6.69 (2q, J = 7.5 Hz, 0.55H und 0.45H, 2-H); Signale für **13g** (vgl. Lit.^{13b)}): δ = 1.30 + 1.34 (2t, J = 7.15 Hz, je 3H, 2 CH₃): 2.37 + 2.51 (2q, J = 7.5 Hz, je 2H, 2 CH₂). — MS: m/z = 365 (M⁺ **3g**).

1e) (*1-Cyan-1,3-butadienyl*)-nonafluorbutansulfonat (**3h**): Nach AAV 1 werden 840 mg (5.02 mmol) **2h** mit 1.51 g (5.00 mmol) Nonafluorbutansulfonylfluorid sowie 35.0 mg (0.50 mmol) BTAF umgesetzt. Nach 24 h wird aufgearbeitet und destilliert: 150 mg (8%) verunreinigtes **3h** mit Sdp. 140°C/13 Torr. — IR (Film): 3050, 3040 (=C–H), 2230 (CN), 1635 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.57–7.14 (m), zusätzliche Verunreinigungen. — MS: m/z = 377 (M⁺).

1f) *Versuche zur Darstellung von (1-Cyan-3-phenyl-1-propenyl)-nonafluorbutansulfonat (3i)*: Nach AAV 1 werden 1.16 g (5.00 mmol) **2i** mit 1.51 g (5.00 mmol) Nonafluorbutansulfonylfluorid sowie 85.0 g (0.50 mmol) BTAF zur Reaktion gebracht. Nach 7 Tagen (IR-Spektrum) wird aufgearbeitet. Man erhält 800 mg rote Flüssigkeit, die sich neben Zersetzungsprodukten aus Edukt, Acylcyanid **6i**³⁶⁾ und dimerem Acylcyanid **13i**³⁷⁾ zusammensetzt (¹H-NMR-Spektrum).

Ein Ansatz mit 350 mg (2.07 mmol) BTAF liefert nach 10 Tagen ein ähnliches Ergebnis, auf das gewünschte Produkt **6i** gibt es keinen Hinweis.

2) (*1-Cyan-1,3-butadienyl*)-trifluoressigsäureanhydrid (**8h**) nach Weg B: Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 4.20 g (20.0 mmol) frisch destilliertes Trifluoressigsäureanhydrid und 4.0 mg FeCl₃ (0.02 mmol) mit 1.57 g (10.0 mmol) **2h**¹⁾ 5 Tage bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird eingengt und destilliert: 1.42 g (74%) **8h** mit Sdp. 90–100°C/40 Torr; Z/E = 66:34. — IR (Film): 2220 (CN), 1810 (CO₂R), 1635 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR: s. Tab. 5a, ¹³C-NMR s. Tab. 5b.

C₇H₄F₃NO₂ (191.1) Ber. C 44.00 H 2.11 N 7.33 Gef. C 43.63 H 2.08 N 7.09

3) (*1-Cyan-1,3-butadienyl*)-methansulfonat (**5h**) und (*1-Cyan-1,3-butadienyl*)-diethyl-phosphat (**12h**)

AAV 2: Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 1.5 Äquiv. sprühgetrocknetes KF, 0.04 Äquiv. 18-Krone-6 und 4 Äquiv. Methansulfonylchlorid bzw. Phosphorsäure-diethylesterchlorid mit 1 Äquiv. **2h** bei Raumtemp. gerührt (¹H-NMR-Reaktionskontrolle). Zur Aufarbeitung wird Ether zugegeben, ausgefallene Salze werden über eine Umkehrfritte abgetrennt, die Lösung wird eingengt und mittels Kugelrohrföfen destilliert.

5h: 3.35 g (20.0 mmol) **2h** liefern 2.84 g (82%) **5h** mit Sdp. 105–110°C/0.1 Torr; die Flüssigkeit erstarrt im Vorlagekolben (Schmp. 43–45°C). — IR (Film): 3040 (=C–H), 2230 (CN), 1630, 1585 cm⁻¹ (C=C). — ¹H- und ¹³C-NMR s. Tab. 5a, b.

C₆H₇NO₃S (173.2) Ber. C 41.61 H 4.07 N 8.09 Gef. C 41.31 H 3.99 N 7.88

12h: 1.67 g (10.0 mmol) **2h** ergeben 1.30 g (56%) **12h** mit Sdp. 125–130°C/0.03 Torr. — IR (Film): 2220 (CN), 1630, 1590 cm⁻¹ (C=C). — ¹H- und ¹³C-NMR s. Tab. 5a, b.

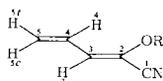
C₈H₁₄NO₄P (231.2) Ber. C 46.76 H 6.10 N 6.06 Gef. C 46.60 H 6.38 N 5.70

4) *Synthese der Enolester 5, 9 und 12 aus den Acylcyaniden 6 (Weg D)*

4a) AAV 3: Unter Feuchtigkeitsausschluß wird zu 1–2 Äquiv. Säurechlorid in THF 1 Äquiv. Acylcyanid **6** gegeben. Über einen Tropftrichter läßt man innerhalb 30 min 1–3

Äquivv. Triethylamin zutropfen und rührt bei Raumtemp. (IR-Kontrolle, 0.5–3 h). Nach Zusatz von *n*-Pentan wird vom Niederschlag abgetrennt, die Lösung eingengt und im Kugelrohrföfen destilliert.

Tab. 5a. Wichtige ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)-Daten der *Z*- und *E*-Isomeren von **2h**, **5h**, **12h** und **9h**



OR	<i>Z</i> / <i>E</i>	3-H	δ [ppm], Multiplizität			<i>J</i> _{3,4}	<i>J</i> _{3,5t}	<i>J</i> _{H,H} [Hz]			
			4-H	5t-H	5c-H			<i>J</i> _{3,5c}	<i>J</i> _{4,5c}	<i>J</i> _{4,5t}	<i>J</i> _{5c,5t}
OSiMe ₃ (2h) ^{a)}	63	6.03ddd	6.61ddd	5.26ddd	5.40ddd	11.0	−0.8	−0.9	17.2	10.4	1.5
	37	6.22ddd	6.54ddd	5.29ddd	5.39ddd	11.3	−0.8	−0.8	16.7	10.1	1.4
OSO ₂ Me (5h) ^{a)}	63	6.71 ^{b)}	6.75 ^{b)}	5.69 ^{b)}	5.77 ^{b)}	11.0	−0.5	−1.0	17.0	10.3	1.1
	37	6.93ddd	6.62ddd	5.75ddd	5.81ddd	11.5	−0.6	−0.8	16.8	10.3	1.1
OPO(OEt) ₂ (12h)	63	6.43ddd	6.75ddd ^{c)}	5.52ddd	5.63ddd	11.0	−1.5	−1.3	17.0	10.3	2.0
	37	6.82ddd ^{c)}	6.56ddd ^{c)}	5.57ddd	5.67ddd	11.3	−1.3	−1.3	16.8	10.4	2.0
OCO ₂ Et (9h)	66	6.72d ^{d)}	6.54ddd	5.70d ^{d)}	5.80d ^{d)}	10.8	—	—	16.7	10.1	—
	34	6.91d ^{d)}	6.66ddd	5.78d ^{d)}	5.82d ^{d)}	11.4	—	—	16.6	10.3	—

^{a)} Daten durch Spektrensimulation und Parameteroptimierung erhalten. — ^{b)} ABXY-System. —

^{c)} Zusätzliche *J*_{PH}-Kopplung *J*_{P,3-H} = 2.5; *J*_{P,4-H(Z)} = *J*_{P,4-H(E)} = 0.5 Hz; nur teilweise sichtbar. —

^{d)} Verbreitertes Dublett.

Tab. 5b. Wichtige ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃)-Daten der *Z*- und *E*-Isomeren von **2h**, **5h**, **12h** und **9h**

	<i>Z</i> / <i>E</i>	C-1	δ [ppm], Multiplizität				<i>J</i> _{3-H,C-1} [Hz]
			C-2	C-3	C-4	C-5	
2h	63	117.0s	123.2s	126.0d ^{a)}	128.5d ^{a)}	121.1t	4.0
	37	114.8s	126.0s	127.5d ^{a)}	130.3d ^{a)}	121.1t	11.2
5h	63	113.9s	117.9s	137.4d	127.5d	129.1t	^{b)}
	37	112.1s	119.9s	139.2d	128.4d	129.7t	12.0
12h	63	114.6s	119.5s ^{c)}	132.2d ^{c)}	127.8d	125.9t	^{d)}
	37	112.6s	122.2s ^{c)}	133.5d	129.0d	126.4t	
9h	66	112.3s	118.0s	135.2d	126.3d	129.4t	4.0
	34	110.6s	120.4s	137.1d	128.0d	129.7t	10.6

^{a)} Zuordnung wahrscheinlich, aber nicht vollständig sicher, Vertauschung mit dem in der Zeile ebenfalls mit a) gekennzeichneten Signal möglich. — ^{b)} Keine Kopplung ablesbar. — ^{c)} Zusätzliche *J*_{PC}-Kopplungen: *J*_{P,C-2(Z)} = 10.2; *J*_{P,C-2(E)} = 8.3; *J*_{P,C-3(Z)} = 5.8 Hz. — ^{d)} Nicht bestimmt.

(*1*-Cyanvinyl)-methansulfonat (**5f**): 345 mg (5.00 mmol) **6f**, 1.15 g (10.0 mmol) Methansulfonylchlorid und 557 mg (5.50 mmol) NEt₃ ergeben in 10 ml Tetrahydrofuran (THF) 1.25 g eines 47:53-Gemisches (¹H-NMR) aus **5f**¹⁾ (= 91%) und dem Säurechlorid.

(*1*-Cyan-*1*-propenyl)-methansulfonat (**5g**): 415 mg (5.00 mmol) **2g**, 1.15 g (10.0 mmol) Methansulfonylchlorid und 1.01 g (10.0 mmol) NEt₃ liefern in 10 ml THF 555 mg (69%) **5g** (*E/Z* = 18:82) mit Sdp. 90°C/0.02 Torr. (Lit.¹⁾ 100–110°C/0.5 Torr).

(1-Cyan-2-methyl-1-propenyl)-methansulfonat (**5a**): 468 mg (5.00 mmol) **6a**, 1.15 g (10.0 mmol) Methansulfonylchlorid und 1.01 g (10.0 mmol) NEt_3 ergeben in 10 ml THF 735 mg (84%) **5a** mit Sdp. $100^\circ\text{C}/0.1$ Torr (Lit.¹⁾ $130^\circ\text{C}/1$ Torr). – IR (Film): 2220 (CN), 1655 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.70, 1.80$ (2s, je 3H, 2 CH_3); 3.27 (s, 3H, OSO_2CH_3).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$ (175.2) Ber. C 41.13 H 5.18 N 7.99 S 18.30

Gef. C 40.66 H 4.91 N 8.19 S 18.33

(1-Cyanvinyl)-ethyl-carbonat (**9f**): 2.07 g (30.0 mmol) **6f**, 6.51 g (60.0 mmol) Chlorameisensäure-ethylester und 6.07 g (60.0 mmol) NEt_3 liefern in 10 ml THF 1.91 g (45%) **9f** mit Sdp. $70^\circ\text{C}/1$ Torr (Lit.^{13a}) $70-75^\circ\text{C}/14$ Torr; teilweise abweichende spektroskopische Daten). – IR (Film): 3120 (=C–H), 2220 (CN), 1765 (OCO_2R), 1635 cm^{-1} (C=C). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.1$ (q, CH_3), 66.2 (t, CH_2), 112.9 (s, CN), 118.9 (t, C-2'), 128.2 (s, C-1'), 151.4 (s, OCO_2R).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3$ (141.1) Ber. C 51.07 H 5.00 N 9.93 Gef. C 51.35 H 5.20 N 9.79

(1-Cyan-1-propenyl)-ethyl-carbonat (**9g**): 2.49 g (30.0 mmol) **6g**, 6.51 g (60.0 mmol) Chlorameisensäure-ethylester und 9.11 g (90.0 mmol) NEt_3 ergeben in 10 ml THF 2.65 g (57%) **9g** (E/Z = 18:82) mit Sdp. $120-125^\circ\text{C}/16$ Torr (Lit.^{13a}) $67-69^\circ\text{C}/5$ Torr). – IR (Film): 3060 (=C–H), 2225 (CN), 1770 (OCO_2R), 1665 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , erkennbare Signale des Z-Isomeren kursiv): $\delta = 1.43$ (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3CH_2); 1.85 + 2.05 (2d, $J = 7$ Hz, 2.46H und 0.54H, 3-H); 4.38 (q, $J = 7$ Hz, 2H, CH_2); 6.18 + 6.30 (2q, $J = 7$ Hz, 0.82H und 0.18H, 2-H).

(1-Cyan-2-methyl-1-propenyl)-ethyl-carbonat (**9a**): 486 mg (5.00 mmol) **6a**, 1.09 (10.0 mmol) Chlorameisensäure-ethylester und 1.52 g (15.0 mmol) NEt_3 liefern in 10 ml THF 695 mg (82%) **9a** mit Sdp. $60^\circ\text{C}/0.08$ Torr. – IR (Film): 2230 (CN), 1770 (OCO_2R), 1670 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.37$ (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3CH_2); 1.84 + 2.07 (2s, je 3H, 2 CH_3), 4.30 (q, $J = 7$ Hz, CH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.0$ (q, CH_3CH_2), 17.6 [q, $\text{CH}_3(\text{Z})$], 20.4 [q, $\text{CH}_3(\text{E})$], 65.7 (t, CH_2), 113.0 (s, CN), 118.3 (s, C-1), 143.6 (s, C-2), 152.0 (s, C=O).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (169.2) Ber. C 56.80 H 6.55 N 8.28 Gef. C 56.54 H 6.20 N 8.24

(1-Cyan-3-phenyl-1-propenyl)-ethyl-carbonat (**9i**): 3.18 g (20.0 mmol) **6i**, 4.34 g (40.0 mmol) Chlorameisensäure-ethylester und 4.05 g (40.0 mmol) NEt_3 ergeben in 25 ml THF 2.93 g (63%) **9i** (E/Z = 42:58) und (1-Cyan-3-phenyl-2-propenyl)-ethyl-carbonat (**22**) im Verhältnis 27:73 ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) mit Sdp. $135^\circ\text{C}/0.01$ Torr. – IR (Film): 2235 (CN), 1760 (OCO_2R), 1655 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Signale für **9i** (erkennbare Signale des Z-Isomeren kursiv): $\delta = 1.33$ (t, $J = 7.2$ Hz, CH_3CH_2 , auch von **22**), 3.52 + 3.64 (2d, $J = 7.8$ Hz, 1.16H und 0.84H, 3-H), 4.32 (q, $J = 7.2$ Hz, CH_2CH_3 , auch von **22**), 6.23 + 6.39 (2t, $J = 7.8$ Hz, 0.58H und 0.42H, 2-H), 7.08–7.57 (m, C_6H_5 , auch von **22**); Zusätzliche Signale für **22**: ABX-System [$\delta_A = 5.87$ (1-H); $\delta_B = 6.19$ (2-H); $\delta_X = 6.98$ (3-H), $J_{AB} = 6.6$, $J_{AX} = -0.9$, $J_{BX} = 16.2$ Hz, Parameter mit LAOCOON III¹⁹) optimiert].

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (231.2) Ber. C 67.54 H 5.67 N 6.06 Gef. C 67.47 H 5.89 N 5.77

(1-Cyan-3-phenyl-1-butenyl)-ethyl-carbonat (**9k**): 1.73 g (10.0 mmol) **6k**, 2.17 g (20.0 mmol) Chlorameisensäure-ethylester und 2.02 g (20.0 mmol) NEt_3 in 12.5 ml THF ergeben 2.23 g (91%) **9k** (E/Z = 11:89) und (1-Cyan-3-phenyl-2-butenyl)-ethyl-carbonat (**23**) im Verhältnis 93:7 ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum). – IR (Film): 2240 (CN), 1780 (OCO_2R), 1655 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Signale für **23** siehe unten): Signale für **9k** (erkennbare Signale für Z-Isomeres kursiv): $\delta = 1.37$ (t, $J = 7.2$ Hz, CH_3CH_2), 1.43 + 1.47 (2d, $J = 7.2$ Hz, 2.67H und 0.33H, CH_3), 3.95 (dq, $J_{2,3} = 10.2$, $J_{3,4} = 7.5$ Hz, 3-H, Signal von E-Isomere

überlagert), 4.32 (q, $J = 7.2$ Hz, CH_2CH_3), 6.20 + 6.35 (2d, $J_{2,\text{MZ}} = 10.2$; $J_{2,\text{ME}} = 11.1$ Hz, 0.89 und 0.11 H, 2-H), 7.12–7.50 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (245.3) Ber. C 68.55 H 6.16 N 5.71 Gef. C 68.58 H 6.56 N 5.54

630 mg Produktgemisch **9k/23** werden 17 Tage mit 5 ml NEt_3 bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird eingengt und destilliert. Man erhält 309 mg verunreinigtes **23**. Die Chromatographie (SiO_2 ; Essigester/Cyclohexan 1:1) liefert 153 mg (24%) **23** als farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 1765 (OCO_2R), 1645 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.25$ (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH_3CH_2), 4.27 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH_2CH_3), ABX_3 -System [$\delta_x = 2.18$ (3H, CH_3), $\delta_A = 5.86$ (1H, 2-H), $\delta_B = 6.07$ (1H, 1-H), $J_{AB} = 9.0$, $J_{AX} = 1.5$, $J_{BX} = 0$ Hz], 7.37 (breites s, 5H, C_6H_5). – **23** liegt nach Inkrementberechnungen³⁸⁾ wahrscheinlich als *E*-Isomeres vor [2-H: $\delta_{\text{Ber}} \approx 5.99$ (E), ≈ 5.62 (Z)].

(1-Cyanvinyl)-diethyl-phosphat (**12f**): 1.38 g (20.0 mmol) **6f**, 3.80 g (2.20 mmol) Phosphorsäure-diethylester-chlorid und 4.05 g (40.0 mmol) NEt_3 in 5 ml THF ergeben 2.07 g bräunliche Flüssigkeit, die nur Spuren **12f** enthält (vgl. 4b).

(1-Cyan-1-propenyl)-diethyl-phosphat (**12g**): 831 mg (10.0 mmol) **6g**, 1.74 g (10.1 mmol) Phosphorsäure-diethylester-chlorid und 2.02 g (20.0 mmol) NEt_3 liefern in 14 ml THF 713 mg (32%) verunreinigtes **12g** mit Sdp. 80–90°C/0.01 Torr (vgl. 4b).

(1-Cyan-2-methyl-1-propenyl)-diethyl-phosphat (**12a**): 2.91 g (30.0 mmol) **6a**, 5.23 g (30.3 mmol) Phosphorsäure-diethylester-chlorid und 6.07 g (60.0 mmol) NEt_3 in 25 ml THF ergeben 5.32 g (76%) **12a** mit Sdp. 97–99°C/0.01 Torr (Mikrodestillationsapparatur; vgl. Lit.¹⁶⁾). – IR (Film): 2220 (CN), 1660 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.34$ (dt, $J_{\text{H,H}} = 7.0$, $J_{\text{PH}} = 1.2$ Hz, 6H, 2 CH_2CH_3), 1.89 [d, $J_{\text{PH}} = 2.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(\text{Z})$], 1.97 [d, $J_{\text{PH}} = 3.0$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(\text{E})$], 4.20 (dq, $J_{\text{H,H}} = 7.0$, $J_{\text{P,H}} = 7.5$ Hz, 2H, CH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.9$ (dq, $J_{\text{P,C}} = 6.4$ Hz, CH_2CH_3), 16.4 [q, $\text{CH}_3(\text{Z})$], 17.9 [q, $\text{CH}_3(\text{E})$], 65.0 (dt, $J_{\text{P,C}} = 5.8$ Hz, CH_2), 113.4 (s, CN), 117.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 8.8$ Hz, C-1), 142.6 (breites s, C-2). – MS: $m/z = 233$ (20.8%, M^+), 205 (16.3), 177 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_4\text{P}$ (233.1) Ber. C 46.38 H 6.87 N 6.01 Gef. C 46.23 H 7.18 N 6.33

4b) Perkow-Reaktion zu **12f** und **12g**

12f: Unter Feuchtigkeitsausschluss werden zu 37.4 g (225 mmol) Triethylphosphit langsam 21.2 g (205 mmol) **20** getropft (30 min, stark exotherm). Die Destillation liefert 39.0 g (93%) **12f** mit Sdp. 78°C/0.01 Torr (Lit.^{12b)} 84°C/0.4 Torr). – IR (Film): 3140, 3050 (=C–H), 2240 (CN), 1625 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.38$ (dt, $J_{\text{H,H}} = 7.0$, $J_{\text{P,H}} \approx 1$ Hz, 6H, 2 CH_3), 4.22 (dq, $J_{\text{H,H}} = 7.0$, $J_{\text{P,H}} = 8.5$ Hz, 4H, 2 CH_2), 5.73 (mc, 2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.0$ (dq, $J_{\text{P,C}} = 5.2$ Hz, CH_3), 65.6 (dt, $J_{\text{P,C}} = 5.5$ Hz, CH_2), 113.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.8$ Hz, CN), 116.3 (t, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 127.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.8$, =C).

12g: 5.15 g (43.8 mmol) **21** ergeben mit 8.01 g (48.2 mmol) Triethylphosphit 8.20 g (85%) **12g** (*Z/E* = 67:33) mit Sdp. 85–88°C/0.01 Torr. – IR (Film): 3040 (=C–H), 2220 (CN), 1650 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (erkennbare Signale des *Z*-Isomeren kursiv): $\delta = 1.19 + 1.20$ (2dt, $J_{\text{H,H}} = 7.0$, $J_{\text{P,H}} = 1.25$ Hz, 2H und 4H, 2 CH_2CH_3), 1.69 + 1.76 (2dd, $J_{\text{H,H}} = 7.25$, $J_{\text{P,H}} = 2.75$ Hz, 2H und 1H, CH_3), 3.98–4.10 (m, 4H, 2 CH_2), 5.93 [dq, $J_{\text{H,H}} = 7.25$, $J_{\text{P,H}} = 1.25$ Hz, 0.67H, 2-H(*Z*)], 6.19 [dq, $J_{\text{H,H}} = 7.25$, $J_{\text{P,H}} = 2.75$ Hz, 0.33H, 2-H(*E*)]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), Signale für *Z*-Isomeres: $\delta = 11.1$ (q, CH_3), 15.3 (dq, $J_{\text{P,C}} = 5.8$ Hz, CH_2CH_3 auch von *E*), 64.7 (dt, $J_{\text{P,C}} = 5.6$ Hz, CH_2), 113.4 (s, CN), 121.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 8.8$ Hz, C-1), 130.7 (dd, $J_{\text{P,C}} = 4.7$ Hz, C-2); zusätzliche Signale für *E*-Isomeres: $\delta = 12.6$ (q, CH_3 -3), 64.5 (dt, $J_{\text{P,C}} = 5.9$ Hz, CH_2), 111.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 4.7$ Hz, CN), 121.9 (breites s, C-1), 130.1 (d, C-2).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NO}_4\text{P}$ (219.2) Ber. C 43.84 H 6.44 N 6.39 Gef. C 43.92 H 6.69 N 6.30

5) Reaktionen des 2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitrils (2f)

5a) Reaktion mit Thiophenol: Zu 1.10 g (10.0 mmol) Thiophenol in 5 ml THF werden bei Raumtemp. 1.41 g (10.0 mmol) **2f** und 1 Tropfen Triethylamin gegeben. Es wird 12 h gerührt. Nach der Destillation erhält man 1.81 g (72%) 2-(Phenylthio)-2-(trimethylsiloxy)propannitril (**24**) mit Sdp. 141–142°C/16 Torr, das beim Stehenlassen auskristallisiert (Schmp. 40–41°C). – IR (Film): 1260, 855 cm⁻¹ (SiMe). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.10 (s, 9H, SiMe₃), 1.85 (s, 3H, CH₃), 7.30–7.85 (m, 5H, C₆H₅).

C₁₂H₁₇NOSSi (251.4) Ber. C 57.33 H 6.82 N 5.57 Gef. C 57.00 H 6.78 N 5.28

24 entsteht auch bei der Reaktion von 2-Oxopropannitril mit Phenyl-trimethylsilyl-thioether (**25**); Ausb. 92%.

5b) Reaktionen mit Lithiumorganyle

Mit Phenyllithium: Zu 1.41 g (10.0 mmol) **2f** in 10 ml THF werden 10.0 mmol Phenyllithium (2.0 M in Diethylether), verdünnt mit 10 ml THF, bei –78°C getropft. Nach 3 h werden 1.70 g (12.0 mmol) Methyljodid zugegeben. Man versetzt nach Erwärmen auf Raumtemp. mit 10 ml Ether, wäscht mit gesätt. NH₄Cl-Lösung, trocknet über Natriumsulfat und destilliert im Kugelrohr: 1.62 g (84%) (Trimethylsilyl)benzol (**28**), Sdp. 55°C/15 Torr (Lit.³⁹) Sdp. 55°C/15 Torr). – IR (Film): 3070, 3045, 3010 (=C–H), 1250, 840 cm⁻¹ (SiCH₃). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.30 (s, 9H, SiMe₃), 9.23–7.77 (m, 5H, C₆H₅).

Mit Methylolithium: Zu 10 mmol Methylolithium in 9.3 ml Diethylether werden bei –78°C innerhalb 15 min 5 ml THF und anschließend innerhalb 1 h 1.41 g (10.0 mmol) **2f**, verdünnt mit 2 ml THF, getropft. Nach 1 h bei –78°C wird innerhalb 3 h auf ca. 0°C erwärmt. Man gibt 3 ml 2 N HCl zu und rührt 1 h bei Raumtemp. Danach wird ausgeethert, die vereinigten organischen Phasen werden mit 0.1 N NaOH ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet und destilliert: 690 mg (80%) 2,3-Butandion (**29**) mit Sdp. 86–90°C (Lit.⁴⁰) 87.5–88°C).

Mit *n*-Butyllithium: Anstelle von Methylolithium werden 10 mmol *n*-Butyllithium in 5.8 ml *n*-Hexan eingesetzt. Man erhält 920 mg (72%) 2,3-Heptandion (**30**) mit Sdp. 149–151°C (Lit.⁴¹) 150–151°C).

Mit *tert*-Butyllithium: 10.0 mmol *tert*-Butyllithium (in 6.9 ml *n*-Pentan) werden bei –78°C mit 10 ml THF verdünnt, und innerhalb 4 h wird die Lösung von 1.41 g (10.0 mmol) **2f** in 10 ml THF zugetropft. Nach 3 h Rühren bei –78°C werden 1.70 g (12.0 mmol) Methyljodid zugegeben, und nach Erwärmen auf Raumtemp. wird wie oben aufgearbeitet. Man erhält 1.66 g (78%) 2,4,4-Trimethyl-2-(trimethylsiloxy)pentannitril (**27**) mit Sdp. 48–52°C/0.06 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.20 (s, 9H, SiMe₃), 1.00 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.52 (s, 3H, CH₃), 1.64 (s, 2H, CH₂).

Nach Lit.²⁷) überführt man **27** in 4,4-Dimethyl-2-pentanone, das als 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert wird: Schmp. 99–101°C (Lit.⁴²) Schmp. 100–102°C).

5c) Umsetzung mit Azobis(isobutyronitril) (**31**): Die Lösung von 1.41 g (10.0 mmol) **2f** und 1.64 g (10.0 mmol) **31** in 10 ml Benzol wird im Tischautoklaven (5–6 at) 2 Tage auf 80°C erhitzt. Dann wird ähnlich Lit.^{24b}) aufgearbeitet. Man erhält 900 mg (33%) 2,5-Dimethyl-3-(trimethylsiloxy)-2,3,5-hexantricarbonitril (**35**) als farblose Kristalle mit Schmp. 47–50°C. – IR (Nujol): 2240 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.33 (s, 9H, SiMe₃), 1.40 (s, 12H, 4 CH₃), 1.53 (s, 2H, CH₂).

C₁₄H₂₃N₃O_{Si} (277.4) Ber. C 60.62 H 8.36 N 15.15 Gef. C 61.02 H 8.42 N 15.27

Daneben fallen 500 mg (12%) 2,7-Dimethyl-4,5-bis(trimethylsiloxy)-2,4,5,7-octantetracarbonitril (**32**) als farblose Kristalle mit Schmp. 174–178°C (Zers.) an. – IR (KBr): 2240 cm⁻¹

(CN). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.27, 0.30 (2s, 18H, 2 SiMe₃), 1.40 (s, 12H, 4 CH₃), 1.47 (s, 4H, 2 CH₂).

C₂₀H₃₄N₄O₂Si₂ (418.7) Ber. C 57.37 H 8.19 N 13.38 Gef. C 57.79 H 8.22 N 13.29

5d) Cycloadditionen mit **2f**

Umsetzung mit 3-Chlor-3-phenyl-3H-diazirin (37): In die siedende Lösung (120°C) von 706 mg (5.00 mmol) **2f** in 10 ml Toluol tropft man innerhalb 1 h 300 mg (5.90 mmol) **37**, gelöst in 2 ml Toluol, und erhitzt weitere 2 h auf 120°C. Die Destillation dieser Reaktionsmischung liefert 1.00 g (75%) *2-Chlor-2-phenyl-1-(trimethylsilyloxy)cyclopropancarbonitril (36)* als Isomergemisch mit Sdp. 110°C/0.07 Torr (Kugelrohrföfen). — IR (Film): 3090, 3050, 3020, 2960 (CH), 2230 cm⁻¹ (CN). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.05 + 0.42 (2s, 9H, SiMe₃), AB-Signal (δ_A = 1.83, δ_B = 2.33, J_{AB} = 8.4 Hz), AB-Signal (δ_A = 2.05, δ_B = 2.20, J_{AB} = 8.8 Hz, beide AB-Systeme zusammen 2H), 7.20–7.60 (m, 5H, C₆H₅).

C₁₃H₁₆ClNOSi (265.8) Ber. C 58.74 H 6.07 N 5.27 Gef. C 59.22 H 6.10 N 4.93

Umsetzung mit 1,3-Cyclohexadien: 1.41 g (10.0 mmol) **2f** und 1.60 g (20.0 mmol) 1,3-Cyclohexadien werden im Bombenrohr 48 h auf 150°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in einer Soxhletapparatur mit Ether extrahiert. Dann wird durch Zugabe von 10 Tropfen 2 N HCl hydrolysiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Na₂SO₄ und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei 75°C sublimiert. Man erhält 620 mg (51%) *Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on (38)* mit Schmp. 89–91°C (Lit.⁴³) 90–91°C).

Umsetzung mit Hexachlorcyclopentadien: 2.73 g (10.0 mmol) Hexachlorcyclopentadien und 1.41 g (10.0 mmol) **2f** werden 4 h auf 120°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in einer Soxhletapparatur mit Methylenchlorid extrahiert. Man erhält nach Einengen 3.72 g (90%) Addukt. — IR (Film): 1600 (C=C), 1250, 850 cm⁻¹ (SiCH₃). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.55 (s, 9H, SiMe₃), AB-Signal (δ_A = 2.62, δ_B = 3.48, J_{AB} = 13 Hz, 2H), 2.07 g (5.00 mmol) Addukt werden in 3 ml Ether mit 10 Tropfen 2 N HCl 12 h gerührt. Die Mischung wird mit 2 N NaOH ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Man erhält 1.47 g (95%) *1,4,5,6,7,7-Hexachlorbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (41)* mit Schmp. 67–68°C (Lit.⁴⁴) 67–68°C).

Umsetzung mit 2,3,5,6-Tetramethylbenzotriloxyd (42): Zu 350 mg (2.00 mmol) **42** in 1 ml CH₂Cl₂ werden bei Raumtemp. 282 mg (2.00 mmol) **2f** gegeben. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel entfernt. Man isoliert 620 mg (98%) **43** mit Schmp. 95–98°C (aus CCl₄: 98°C). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.40 (s, 9H, SiMe₃), 2.15 und 2.28 (2s, je 6H, 4 CH₃), AB-Signal (δ_A = 3.23, δ_B = 3.67, J_{AB} = 17 Hz, 2H), 7.02 (s, 1H). Beim Stehenlassen wandelt sich die Verbindung durch Abspalten von Me₃SiCN in *3-(2,3,5,6-Tetramethylphenyl)-5(4H)-isoxazolone (46)* um, Schmp. 164–165°C. — IR (KBr): 1820 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.15 (s, 6H, 2 CH₃), 2.25 (s, 6H, 2 CH₃), 3.60 (s, 2H, CH₂), 7.05 (s, 1 arom. H).

C₁₃H₁₅NO₂ (217.3) Ber. C 71.86 H 6.96 N 6.45 Gef. C 71.40 H 6.87 N 6.32

6) Reaktionen von (1-Cyanvinyl)-methansulfonat (**5f**)

6a) Umsetzung mit 3-Chlor-3-phenyl-3H-diazirin (37): 750 mg (5.10 mmol) **5f** werden analog **2f** (siehe oben) mit 900 mg (5.90 mmol) **37** umgesetzt. Nach analoger Aufarbeitung erhält man 1.05 g (76%) (*2-Chlor-1-cyan-2-phenylcyclopropyl*)-methansulfonat (**44**) als Isomergemisch mit Sdp. 180°C/0.07 Torr. — IR (Film): 3090, 3020, 2940 (CH), 2240 (CN), 1595 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): AB-Signal (δ_A = 2.02, δ_B = 2.25, J_{AB} 9.5 Hz, CH₂), AB-Signal (δ_A = 2.05, δ_B = 2.53, J_{AB} = 10 Hz, CH₂, beide AB-Systeme zusammen 2H), δ = 2.63 + 3.03 (2s, zusammen 3H, OSO₂CH₃); 6.85–7.95 (m, 5H, C₆H₅).

C₁₁H₁₀ClNO₃S (271.7) Ber. C 48.62 H 3.71 N 5.16 Gef. C 48.30 H 3.84 N 5.30

6b) *Umsetzung mit 42*: Die Lösung von 450 mg (2.57 mmol) **42** und 380 mg (2.58 mmol) **5f** in 7 ml CH_2Cl_2 wird 10 Tage bei Raumtemp. gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag anfällt. Nach Zugabe von 10 ml gesätt. methanolischer KOH und weiteren 24 h werden 200 mg (36%) **46** vom Schmp. 164–165°C isoliert.

6c) *Umsetzung mit tert-Butylamin*: Unter Eiskühlung werden 1.47 g (10.0 mmol) **5f** zu 1.48 g (20.0 mmol) *tert*-Butylamin in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Man rührt 8 h bei Raumtemp. ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle), schüttelt dann die Reaktionslösung mit 2 N K_2CO_3 aus und trocknet die organische Phase über NaSO_4 . Die Destillation liefert 770 mg (62%) *1-tert-Butyl-2-aziridincarbonitril* (**49**) mit Sdp. 85–88°C/4 Torr. (Lit.⁴⁵) 83–84°C/4.5 Torr; Übereinstimmendes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

6d) Cyclopropan-Synthesen mit **5f**, **g** und **51**

AAV 4: Zu 240 mg (10.0 mmol) Natriumhydrid (eingesetzt als 80proz. NaH-Weißöl-Suspension, Weißöl durch Waschen mit *n*-Pentan entfernt) in 10 ml THF werden bei Raumtemp. 10.0 mmol CH-acide Komponente getropft. Nach Abkühlen auf –78°C werden unter Rühren langsam 10.0 mmol **5** in weiteren 10 ml THF zugegeben. Man läßt 30 min bis 2 h bei –78°C nachreagieren, erwärmt dann langsam auf Raumtemp., versetzt mit Ether und wäscht mit wäßriger NH_4Cl -Lösung. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 wird das Lösungsmittel entfernt und das Produkt im Kugelrohrföfen destilliert.

2-Cyan-1,1-cyclopropanedicarbonsäure-diethylester (54a): Nach *AAV 4* liefern 1.60 g (10.0 mmol) **50a** und 1.47 g (10.0 mmol) **5f** 2.18 g (80%) **54a** mit Sdp. 80–100°C/0.01 Torr. (Lit.^{46a}) 116–118°C/0.7 mm). Identifiziert durch Spektrenvergleich mit Lit.⁴⁷).

1-Acetyl-2-cyancyclopropan-carbonsäure-ethylester (54b): Nach *AAV 4* liefern 1.30 g (10.0 mmol) **50b** und 1.47 g (10.0 mmol) **5f** 1.32 g (73%) **54b** mit Sdp. 80–100°C/0.01 Torr (Lit.^{46a}) 134°C/10 Torr) als 67:33-Isomerengemisch (*cis/trans*-Zuordnung ist nicht möglich, vgl. zu IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Lit.⁴⁷).

1,2-Dicyancyclopropan-carbonsäure-ethylester (54c): Nach *AAV 4* ergeben 1.13 g (10.0 mmol) **50c** und 1.47 g (10.0 mmol) **5f** 1.00 g (61%) **54c** mit Sdp. 90–120°C/0.01 Torr (IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum s. Lit.⁴⁸).

2,2-Diacetylcyclopropan-carbonitril (54d): Nach *AAV 4* erhält man aus 1.00 g (10.0 mmol) **50d** und 1.47 g (10.0 mmol) **5f** 600 mg (40%) **54d** mit Sdp. 80°C/0.01 Torr (IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum s. Lit.⁴⁷).

Umsetzung von 5f mit Malononitril (50e): Nach *AAV 4* und auch unter drastischeren Bedingungen (2 h, 60°C, 60 h, 60°C) findet zwischen 660 mg (10.0 mmol) **50e** und 1.47 g (10.0 mmol) **5f** keine Umsetzung statt.

2-Cyan-3-methyl-1,1-cyclopropanedicarbonsäure-diethylester (55): Nach *AAV 4* liefern 1.60 g (10.0 mmol) **50a** und 1.61 g (10.0 mmol) **5g** 1.23 g (55%) **55** mit Sdp. 100°C/0.06 Torr als Isomerengemisch (IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vgl. Lit.⁴⁹).

Umsetzung von 5a mit Malonsäure-diethylester: Nach *AAV 4* liefert die Umsetzung von 1.60 g (10.0 mmol) **50a** mit 1.75 g (10.0 mmol) **5a** neben Zersetzungsprodukten nur die Edukte zurück.

Umsetzung von 5f mit Methylmalonsäure-diethylester (50f): Nach *AAV 4* liefern 1.74 g (10.0 mmol) **50f** mit 1.47 g (10.0 mmol) **5f** 2.00 g (63%) [*1-Cyan-3,3-bis(ethoxycarbonyl)-butyl*]-methansulfonat (**52f**) vom Sdp. 180°C/0.5 Torr. – IR (Film): 2225 (CN), 1720 (CO), 1370 (SO_2O), 1180 cm^{-1} (S=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.20 (s, 3H, 4-H), 1.20 + 1.33

(2t, $J = 7$ Hz, 6H, 2 CH_2CH_3), 2.53 (d, $J = 8$ Hz, 2H, 2-H), 3.10 (s, 3H, OSO_2CH_3), 4.10 + 4.20 (2q, $J = 7$ Hz, 4H, 2 CO_2CH_2), 5.40 (t, $J = 8$ Hz, 1H, 1-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_7\text{S}$ (321.4) Ber. C 44.85 H 5.96 N 4.36 Gef. C 44.41 H 5.90 N 4.67

Wie oben beschrieben, werden 10.0 mmol **50f** mit 10.0 mmol **5f** nach AAV 4 umgesetzt, allerdings rührt man dann 14 h bei -78°C nach und gibt bei -40°C 1.42 g (10.0 mmol) MeI zu. Die Aufarbeitung erfolgt wie beschrieben (AAV 4). Man isoliert durch Destillation 2.50 g (78%) **52f**; spektroskopische Hinweise auf methyliertes Produkt fehlen.

Umsetzung von 5f mit Malonsäure-diethylester und Ethanol/Natriumethanolat: Gemäß Lit.^{46a)} wird mit 230 mg (10.0 mmol) Natrium in 10 ml absol. Ethanol aus 1.60 g (10.0 mmol) Malonsäure-diethylester das Natriumsalz **50a** hergestellt. Nach Abkühlen auf -40°C tropft man zu der farblosen Suspension langsam 1.47 g (10.0 mmol) **5f** in 5 ml Ethanol. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird nach AAV 4 aufgearbeitet. Aus 800 mg Rohprodukt erhält man 500 mg (27%) 2,4-Dioxo-3-azabicyclo[3.1.0]hexan-1-carbonsäure-ethylester (**58**) als farblose Kristalle vom Schmp. 92°C (Ethanol). — IR (KBr): 3250 (NH), 3080 (CH), 1790, 1760, 1720, 1690 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.30$ (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3), 1.81–2.43 (m, AB-Teil des ABX-Systems, 2H, CH_2), 2.85 (X-Teil des ABX-Systems, $J_{\text{AX}} = 4.5$, $J_{\text{BX}} = 8.5$ Hz, 1H, CH), 4.30 (q, $J = 7$ Hz, 2H, CO_2CH_2), 8.28 (breites s, 1H, NH).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_4$ (183.2) Ber. C 52.46 H 4.95 N 7.65 Gef. C 52.90 H 4.99 N 7.21

7) Reaktionen mit (1-Cyanvinyl)-diethyl-phosphat (**12f**)

7a) *Umsetzung von 12f mit Malonsäure-dimethylester:* Nach AAV 4 setzt man 230 mg (9.60 mmol) NaH und 1.27 g (9.60 mmol) Malonsäure-dimethylester in 10 ml THF mit 1.64 g (8.00 mmol) **12f**, gelöst in 20 ml THF, um (20 h Raumtemp., 90 min Rückfluß), gibt bei Raumtemp. 1.70 g (12.0 mmol) Methyljodid zu und arbeitet wie üblich auf. Kugelrohrdestillation liefert 650 mg (44%) 2-Cyan-1,1-cyclopropandicarbonsäure-dimethylester (**60**) mit Sdp. $110^\circ\text{C}/0.01$ Torr (IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren stimmen mit den in Lit.⁵⁰ beschriebenen überein).

7b) *Umsetzung von 12f mit Methylmalonsäure-diethylester:* Gemäß 7a) werden 260 mg (10.8 mmol) NaH, 730 mg (4.19 mmol) Methylmalonsäure-ethylester und 1.02 g (4.97 mmol) **12f** in insgesamt 40 ml THF umgesetzt. Nach analoger Aufarbeitung erhält man 906 mg teilweise kristalline Substanz, die, gelöst in Ether, über 30 g Al_2O_3 (neutral, Aktivität III) filtriert wird. Die anschließende Destillation im Kugelrohrföfen liefert 437 mg (27%) [2-Cyan-2-(diethoxyphosphoryloxy)ethyl]methylmalonsäure-diethylester (**61**) mit Sdp. $150^\circ\text{C}/0.05$ Torr. Zur Analyse wurde ein Teil noch einmal destilliert. — IR (Film): 1730 cm^{-1} (CO_2R). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.28$ (t, $J = 7$ Hz, 6H, 2 COCH_2CH_3), 1.33 (dt, $J_{\text{H,H}} = 7$, $J_{\text{PH}} \approx 1$ Hz, 6H, 2 POCH_2CH_3), 1.52 (s, 3H, CH_3), 2.58 (d, 2H, 1'-H), 4.02–4.40 (m, 8H, 2 COCH_2 , 2 POCH_2), 5.07 (dt, $J_{\text{H,H}} = 7$, $J_{\text{PH}} = 7$ Hz, 2'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.9$ (q, COCH_2CH_3), 16.0 (dq, $J_{\text{PC}} = 4.7$ Hz, POCH_2CH_3), 20.0 (q, CH_3), 39.8 (t, C-1'), 51.5 (s, C-2), 61.9 (d, C-2'), 62.1 (dt, $J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz, POCH_2), 116.7 (s, CN), 170.5 + 170.7 (2s, 2 CO_2Et).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{NO}_8\text{P}$ (379.4) Ber. C 47.49 H 6.91 N 3.69 Gef. C 47.70 H 7.02 N 3.44

¹⁾ VIII. Mitteil.: U. Hertenstein, S. Hünig, H. Reichelt und R. Schaller, Chem. Ber. 115, 261 (1982).

²⁾ Aus der Dissertation U. Hertenstein, Univ. Würzburg 1977.

³⁾ Aus der Dissertation H. Reichelt, Univ. Würzburg 1984.

⁴⁾ Aus der Dissertation R. Schaller, Univ. Würzburg 1980.

- ⁵⁾ S. Hünig und R. Schaller, *Angew. Chem.* **94**, 1 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 36 (1982).
- ⁶⁾ K. Herrmann und G. Simchen, *Synthesis* **1979**, 204.
- ⁷⁾ H. M. R. Hoffmann, K. Haase, Z. M. Ismail, S. Refitsi und A. Weber, *Chem. Ber.* **115**, 3880 (1982).
- ⁸⁾ K. Haase und H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94**, 80 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 83 (1982).
- ⁹⁾ E. Hirsch, S. Hünig und H.-U. Reißig, *Chem. Ber.* **115**, 3687 (1982).
- ¹⁰⁾ I. Petneházy, G. Szakal, L. Töke, H. R. Hudson, L. Powroznik, C. J. Cooksey, *Tetrahedron* **39**, 4229 (1983).
- ¹¹⁾ A. N. Pudovik und L. G. Biktimirova, *Zh. Obshch. Khim.* **27**, 2104 (1957) [*Chem. Abstr.* **52**, 61561 (1958)].
- ¹²⁾ ^{12a)} Bayer AG (Erf. R. Coelln und P. E. Froberg), Ger. Offen. 1935292 (14. Jan. 1971) [*Chem. Abstr.* **74**, 76050q (1971)]. — ^{12b)} Farbenfabriken Bayer AG (Erf. R. Coelln, W. Behrenz und I. Hamman), D.O.S. 1815939 (20. Dez. 1968) [*Chem. Abstr.* **73**, 55635y (1970)]. — ^{12c)} E. H. Blair, US-Pat. 3117151 (7. Jan. 1964) [*Chem. Abstr.* **61**, P5518a (1964)].
- ¹³⁾ ^{13a)} A. Oku und S. Arita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 3337 (1979). — ^{13b)} A. Oku, S. Nakaaji, T. Kadano und H. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 2966 (1979). — Vgl. auch ^{13c)} D. R. White und D. K. Wu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 988.
- ¹⁴⁾ A. Jellal und M. Santelli, *Tetrahedron Lett.* **24**, 2847 (1983).
- ¹⁵⁾ Y. G. Gololobov, E. B. Giv's'kova, G. G. Srukov und V. V. Sheluchenka, *Zh. Obshch. Khim.* **39**, 1569 (1969) [*Chem. Abstr.* **71**, 101222v (1969)].
- ¹⁶⁾ I. V. Konovalova, T. V. Yudina, Y. B. Mikhailov, E. Kh. Ofitserova und A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.* **49**, 1705 (1979) [*Chem. Abstr.* **92**, 6010z (1980)].
- ¹⁷⁾ ^{17a)} E. M. Gaydou, *Can. J. Chem.* **51**, 3412 (1973). — ^{17b)} A. Preiss, H. Luthardt und H. Deuther, *J. Prakt. Chem.* **324**, 461 (1982).
- ¹⁸⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1973; J. L. Marshall, *Carbon-Carbon und Carbon-Proton NMR-Couplings*, Verlag Chemie International, Deerfield Beach 1983.
- ¹⁹⁾ Programm LAOCOON III von S. M. Castellano und A. A. Bothner-By.
- ²⁰⁾ J. K. Rasmussen, *Synthesis* **1977**, 91.
- ²¹⁾ Literaturübersicht in Lit.⁴⁾.
- ²²⁾ Vgl. die entsprechenden Reaktionen mit α -Cyanenaminen: ^{22a)} J. Toye und L. Ghosez, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2276 (1975). — ^{22b)} H. Ahlbrecht und K. Pfaff, *Synthesis* **1978**, 897.
- ²³⁾ ^{23a)} R. D. Guthrie in *Comprehensive Carbanion Chemistry* (Hrsg. E. Buncl und D. Durst), S. 197, Elsevier, New York 1980. — ^{23b)} R. B. Bates, B. Gordon III, T. K. Highsmith und J. J. White, *J. Org. Chem.* **49**, 2581 (1984), und dort zitierte Literatur.
- ²⁴⁾ ^{24a)} H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella und Z. Janousek, *Angew. Chem.* **91**, 982 (1979), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 917 (1979). Zur Problematik der vermuteten Stabilisierung vgl. Lit.^{24c)}. — ^{24b)} L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi und H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **90**, 741 (1978), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 991 (1978). — ^{24c)} L. Sylvander, L. Stella, H.-G. Korth und R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **26**, 749 (1985), und dort zitierte Literatur.
- ²⁵⁾ Vgl. z.B. ^{25a)} E. J. Corey, N. N. Weinshenker, T. K. Schaaf und W. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5675 (1969). — ^{25b)} D. A. Evans, W. L. Scott und L. K. Truesdale, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 121. — ^{25c)} S. Ranganathan, D. Ranganathan und H. K. Mehrotra, *Synthesis* **1977**, 289.
- ²⁶⁾ Vgl. W. P. Weber, *Silicon Reactions for Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin 1983.
- ²⁷⁾ S. Hünig und G. Wehner, *Synthesis* **1975**, 180.
- ²⁸⁾ A. Oku, T. Yokoyama und T. Harada, *J. Org. Chem.* **48**, 5333 (1983).
- ²⁹⁾ ^{29a)} P. Madsen, F. J. Preston und S.-O. Lawesson, *Ark. Kemi* **28**, 395 (1968). — ^{29b)} T. Saegusa, K. Yonezawa, I. Murase, T. Konoike, S. Tomita und Y. Ito, *J. Org. Chem.* **38**, 2319 (1973).
- ³⁰⁾ A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1978**, 165, und dort zitierte Literatur.
- ³¹⁾ Vgl. A. Foucaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 873.
- ³²⁾ U. Schmidt, *Angew. Chem.* **77**, 216 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 238 (1968).
- ³³⁾ A. T. Hewson, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3267.
- ³⁴⁾ K. Takaki, K. Negoro und T. Agawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 1490.
- ³⁵⁾ U. Hertenstein, S. Hünig, H. Reichelt und R. Schaller, *Chem. Ber.* **119**, 722 (1986), nachstehend.

- ³⁶⁾ DEGUSSA (Erf. H. Klenk, H. Offermanns und W. Schwarze), D.O.S. 2708183 (25. Febr. 1977) [Chem. Abstr. **89**, P179844r (1978)].
- ³⁷⁾ T. Shioiri, Y. Yokoyama, Y. Kasai und S. Yamada, *Tetrahedron* **32**, 2211 (1976).
- ³⁸⁾ Pretsch, Clerc, Seibl und Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen, 1. Aufl., Springer Verlag, Berlin 1976.
- ³⁹⁾ V. Barant, V. Chvalovský und J. Rathovsky in *Organosilicon Compounds*, 1. Aufl., Bd. 2/1, S. 328, Academic Press, Prag 1965.
- ⁴⁰⁾ R. Fittig, C. Daimler und H. Keller, *Liebigs Ann. Chem.* **202**, 182 (1888).
- ⁴¹⁾ M. Iyarashi und H. Midorikawa, *J. Org. Chem.* **29**, 3113 (1964).
- ⁴²⁾ H. Baldock, N. Levy und C. W. Scaife, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2632.
- ⁴³⁾ K. Mislow und J. G. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1956 (1962).
- ⁴⁴⁾ W. K. Johnson und V. Mark, *J. Org. Chem.* **26**, 4105 (1961).
- ⁴⁵⁾ G. Bouteville, Y. Gielas-Mialhe und R. Vessière, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 3264.
- ⁴⁶⁾ ^{46a)} P. Madsen, F. J. Preston und S.-O. Lawesson, *Ark. Kemi* **28**, 395 (1967). — ^{46b)} H. Fauduet und R. Burgada, *Synthesis* **1980**, 542.
- ⁴⁷⁾ T. Saegusa, K. Yonezawa, I. Murase, T. Konoike, S. Tomita und Y. Ito, *J. Org. Chem.* **38**, 2319 (1973).
- ⁴⁸⁾ N. Kawabata, S. Yano, J. Hashimoto und J.-i. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 2539 (1981).
- ⁴⁹⁾ J. Kristensen und S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **87** (8), 609 (1978).
- ⁵⁰⁾ R. Verhé, N. De Kimpe, L. De Buyck, D. Courtheyn, L. Van Laenegen und N. Schamp, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **92** (4), 371 (1983).

[157/85]