

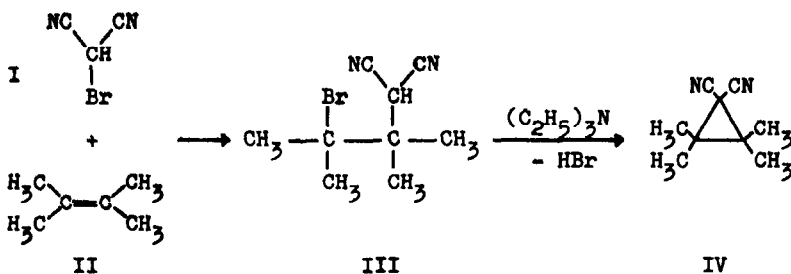
ZUR BILDUNG VON DICYANCARBEN AUS BROMMALONITRIL UND
 TRIÄTHYLAMIN

Peter Boldt und Lothar Schulz

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Received 20 January 1966)

J.S.Swenson und D.J.Renaud (1) versuchten kürzlich Dicyancarben durch α -Eliminierung von Bromwasserstoff aus Brommalonitril (I) zu erzeugen. Als Base verwendeten sie Triäthylamin und als Abfangreagens Tetramethyläthen (II). Tatsächlich erhielten sie in 24 % Ausbeute 2.2.3.3-Tetramethyl-(1.1)-dicyancyclopropan (IV), was sie als Beweis für die Entstehung des Dicyancarbens ansahen. Die mögliche Bildung des Cyclopropanderivates IV über einen Additions-Eliminierungsmechanismus folgender Art



wurde von den Autoren nicht diskutiert.

Wie wir jedoch schon früher fanden (2), lagert sich Brommalonitril (I) leicht an C-C-Doppelbindungen an. Weitere Versuche mit Tetramethyläthen (II) zeigten nunmehr, daß auch dieses in glatter Reaktion I addiert, und zwar zum 4-Brom-(3.3.4)-trimethyl-2-cyanvaleronitril (III) vom Schmp. 116.5 - 117.0°. Das NMR-Spektrum von III (60 MHz, in CCl₄, innerer Standard TMS = 0 ppm) wies erwartungsgemäß drei Singulettts bei -1.44, -1.94 und -4.35 ppm mit dem Flächenverhältnis 6 : 6 : 1 auf. (Das IR-Spektrum (KBr) enthält u.a. in dem für Nitrile charakteristischen Frequenzbereich eine mittelstarke Bande bei 2230 cm⁻¹). Mit Triäthylamin lieferte III in fast hundertprozentiger Ausbeute IV.

Die Bildung von III war in Methylenchlorid als Lösungsmittel (unter Stickstoff, diffuses Tageslicht, Temperatur des Reaktionsgemisches 21 - 33°) nach 4.5 Stdn. beendet. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich nach Zugabe von Triäthylamin IV mit etwa 90 % Ausbeute gewinnen, ohne daß eine Isolierung des Zwischenproduktes III notwendig war. Um ausschließen zu können, daß dabei nicht umgesetztes Brommalonitril (I) unter der Einwirkung von Triäthylamin mit überschüssigem Tetramethyläthen (II) reagiert, wurde das Reaktionsgemisch vor Zugabe der Base mit schwefliger Säure geschüttelt (3). Die Ausbeute an IV änderte sich dadurch nicht.

Auch unter den von J.S.Swenson und D.J.Renaud angegebenen Versuchsbedingungen (1) ist damit Addition des Brommalonitrils (I) an Tetramethyläthen (II) und anschließende Bromwasserstoff-Abspaltung möglich. Die Bildung von IV

aus Brommalonitril (I) und Tetramethyläthen (II) durch Einwirken von Triäthylamin ist daher kein Beweis für das intermediäre Auftreten des Dicyancarbens.

Über die Anlagerung von Brommalonitril an weitere Alkene und die Cyclisierung der Anlagerungsprodukte soll später ausführlich berichtet werden.

REFERENCES

1. J.S.Swenson und D.J.Renaud, J.Amer.chem.Soc. 87, 1394 (1965).
2. L.Schulz, Diplomarbeit Univ. Göttingen 1965, P.Boldt und L.Schulz, Angew. Chem. 77, 386 (1965).
3. Durch schweflige Säure wird I in Malonitril umgewandelt.