

Nitrile aus Oximen mit  $TiCl_4$ /Pyridin unter milden Bedingungen.

Dr. W. Lehnert

Universitäts-Kinderklinik Freiburg i. Br.

(Direktor: Prof. Dr. W. Künzer)

(Received in Germany 10 December 1970; received in UK for publication 11 January 1971)

In letzter Zeit erschienen mehrere Arbeiten, in denen Dehydratisierungsreaktionen im weitesten Sinne mit  $TiCl_4$  bei Raumtemperatur und darunter beschrieben werden (1,2,3 4,5,6).

In der vorliegenden Arbeit möchten wir nun eine neue Methode zur Darstellung von Nitrilen aus Aldoximen mit  $TiCl_4$  in Gegenwart von Pyridin und Tetrahydrofuran (THF) bzw. Dioxan bekanntgeben. Die Reaktion dürfte von einigem Interesse sein, da erstens bisher nur wenige Methoden zur schonenden Darstellung von Nitrilen aus Aldoximen veröffentlicht worden sind (7,8,9) und zweitens zur Durchführung unserer Reaktion nur leicht zugängliche Reagenzien benötigt werden. Aliphatische Aldoxime ergeben schon bei Zimmertemperatur in guten Ausbeuten die entsprechenden Nitrile. Aromatische syn-Aldoxime müssen, wie Tabelle 1 zeigt, bei höheren Temperaturen dehydratisiert werden, da die vor der Dehydratisierung ablaufende Isomerisierung der syn- in die anti-Verbindungen in der aromatischen Reihe höhere Energien erfordert (10). Nebenreaktionen treten bei den angeführten Beispielen nicht auf. Endpunkte und Ausbeuten der Reaktionen wurden gaschromatographisch bestimmt, wobei eine Optimierung der Reaktionsbedingungen nicht erfolgte. Zur Identifizierung der Produkte dienten Vergleichspräparate.

#### Arbeitsvorschrift:

Zu 200 ml absol. THF bzw. Dioxan gibt man unter Feuchtigkeitsausschluß und gutem Rühren bei ca. 0 bis + 10 °C 0.1 Mol (11 ml)  $TiCl_4$  in 25 ml absol.  $CCl_4$ . Es bildet sich ein gelber, flockiger Niederschlag. Man gibt nun innerhalb von 5 - 10 Min. 0.2 Mol (16 ml) wasserfr. Pyridin in 35 ml absol. THF bzw. Dioxan hinzu. Zu der gelben Suspension werden 0.05 Mol Aldoxim in 20 ml absol. Lösungsmittel getropft. Man rührt bei Zimmertemperatur bzw. bei 80 °C 16 - 48 Stunden, versetzt danach die meist graue Suspension mit je 50 ml Wasser und Äther, zieht die wässr. Schicht 2x mit je 50 ml Äther aus, wäscht die vereinigten Ätherschichten mit 50 ml gesätt. Kochsalzlösung, trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat und isoliert die Nitrile durch

Destillation über eine geeignete Kolonne oder durch Kristallisation.

Tab. 1

Ausgangsmaterial	Produkt	Lösungs- mittel	Reaktions- zeit(h) temp.(°C)		Ausbeute (%)
Acetaldoxim	Acetonitril	Dioxan	43	22	81
Propionaldoxim	Propionitril	THF	48	22	89
n-Butyraldoxim	n-Butyronitril	THF	45	22	80
iso-Butyraldoxim	iso-Butyronitril	THF	48	22	85
n-Valeraldoxim	n-Valeronitril	THF	25	22	87
syn-Benzaldoxim	Benzonitril	Dioxan	20	80	97
syn-p-Methoxybenz- aldoxim	p-Methoxybenzo- nitril	Dioxan	16	80	90
syn-p-Dimethylamino- benzaloxim	p-Dimethylamino- benzonitril	Dioxan	22	80	84(a)
syn-p-Nitrobenz- aldoxim	p-Nitrobenzo- nitril	Dioxan	16	80	90(b)
syn-Thiophen-2- aldoxim	2-Cyanthiophen	Dioxan	48	80	96

a) Mit 0.2 Mol NaOH in 100 ml H<sub>2</sub>O hydrolysiert. b) Durch Auswiegen bestimmt.

- 1) W. A. White, H. Weingarten, J. Org. Chem. 32,213 (1967)
- 2) H. Weingarten, J. P. Chupp, W. A. White, J. Org. Chem. 32,3246 (1967)
- 3) R. J. Freyer, J. V. Earley, G. F. Field, W. Zally, L. H. Sternbach, J. Org. Chem. 34,1143 (1969)
- 4) J. D. Wilson C. F. Hobbs, H. Weingarten, J. Org. Chem. 35,1542 (1970)
- 5) J. D. Wilson, H. Weingarten. Can. J. Cem. 48,983 (1970)
- 6) W. Lehnert, Tetrah. Lett. 54,4723 (1970)
- 7) J. H. Pomeroy, C. A. Craig, J. Am. Chem. Soc. 81,6340 (1959)
- 8) P. J. Foley, jr., J. Org. Chem. 34,2805 (1969)
- 9) D. L. J. Clive, J. Chem. Soc. London, Chem. Comm. 1970,1014
- 10) H. Metzger in "Methoden der Org. Chemie", Houben-Weyl, Stuttgart 1968, 4. Aufl. Band 10/4. S. 1