

Fig. 1. Struktur von **8d** im Kristall.

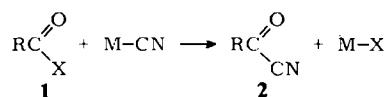
eingegangen am 3. Juli 1981 [Z 961 a]  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 17

- [1] a) G. J. Baxter, R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4283; b) J. L. Ripoll, *Tetrahedron* 33 (1977) 389.  
 [2] a) Versuche zur Herstellung von **7a** gehen zurück auf: H. Staudinger, H. Schneider, P. Schotz, P. M. Strong, *Helv. Chim. Acta* 6 (1923) 291; siehe auch G. Rouesseau, R. Bloch, P. Le Perche, J. M. Conia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 795; R. Bloch, J. M. Denis, *J. Organomet. Chem.* 90 (1975) C9; b) Versuche zur photochemischen Synthese von Carbonylcyclopropanen: L. A. Paquette, R. F. Eizember, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7108; D. R. Morton, E. Lee-Ruff, R. M. Southam, N. J. Turro, *ibid.* 92 (1970) 4349, Fußnote 21; siehe auch H. D. Becker, B. Ruge, *Angew. Chem.* 87 (1975) 782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 761.  
 [5] a) D. Seebach in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Bd. 4/4, Thieme, Stuttgart 1971, S. 174; b) D. Borrmann, *ibid.* Bd. 7/4, S. 65 (1968); c) W. T. Brady, *Synthesis* 1971, 415; *Tetrahedron* 37 (1981) 2949.  
 [6] G. Köbrich, A. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2561.  
 [7] R. D. Clark, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 636; siehe auch J. M. Denis, C. Girard, J. M. Conia, *Synthesis* 1972, 549.

## Synthese von Acylcyaniden aus Acyliodiden\*\*

Von Klaus Haase und H. M. R. Hoffmann\*

Acylcyanide ( $\alpha$ -Ketonitrile) **2** sind nützliche Zwischenstufen für Synthesen<sup>[1]</sup>; sie wurden unter anderem bei der Herstellung von Herbiciden<sup>[1b]</sup> verwendet. In der Regel werden sie durch Reaktion von Carbonsäurechloriden, -bromiden oder -anhydriden mit Metallcyaniden synthetisiert<sup>[1]</sup>.



R = Alkyl, Aryl; X = Cl, Br, I, OCOR;

M = Na, Cu, Tl, Me<sub>3</sub>Si, Bu<sub>3</sub>Sn, H

Wir berichten hier darüber, daß Acylcyanide **2** vorteilhaft unter milden Bedingungen bei Normaldruck mit guten Ausbeuten durch Umsetzung der sehr reaktiven Acyliodide **1** (X = I)<sup>[2]</sup> mit CuCN erhalten werden (Tabelle 1). Als Lösungsmittel ist Dichlormethan (Methode A) oder Acetonitril (Methode B) verwendbar; während CuCN in CH<sub>3</sub>CN teilweise löslich ist, läßt sich CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> einfacher abtrennen. Unter anderem gelang uns die Synthese des auf konventionellem Weg nicht herstellbaren<sup>[1c]</sup> 2-Oxo-3-phenylpropanitrils **2e**. Die Herstellung  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigter Acylcyanide<sup>[3]</sup> wie 3,4-Dimethyl-2-oxo-3-pentennitril gelingt ebenfalls; dabei findet keine – unter drastischen Bedingungen übliche – Verschiebung der Doppelbindungen statt.

[\*] Prof. Dr. H. M. R. Hoffmann, K. Haase  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover 1

[\*\*] Reaktive Iodverbindungen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: [2].

Die Acylcyanide **2** lassen sich auch in einer Eintopfreaktion direkt aus Acyliodiden, CuCN und Iodidionen herstellen<sup>[3]</sup>.

Tabelle 1. Acylcyanide **2** aus Acyliodiden **1** und CuCN.

2, R	Methode	Ausb. [%] [a]	Lit.-Ausb. [%]
a <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	B	78	—
b [b]	B	51	85 [c]
	A	70	
c PhCH=CH	B	53	59 [4]
d (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH	B	27	82 [1c]
	A	61	38 [4]
e PhCH <sub>3</sub>	B	49	—
	A	61	—

[a] Die Ausbeuten wurden nicht optimiert. [b] 2,7-Dioxo-octandinitril. [c] Rohausbeute; F. Asinger, A. Saus, H. Offermanns, H. D. Hahn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 691 (1966) 92.

### Arbeitsvorschrift

Alle Reaktionen wurden wegen der leichten Oxidierbarkeit der Acyliodide **1** (X = I)<sup>[2]</sup> unter N<sub>2</sub> durchgeführt.

**Methode A:** **2d**: Zu 1.2 g (13 mmol) CuCN in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden unter Rückfluß 1.4 g (7.1 mmol) **1d**<sup>[2]</sup> auf einmal zugegeben. Nach 2 h ließ man abkühlen, CuI wurde abfiltriert und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur abgezogen. Kugelrohr-Destillation des Rückstands ergab 420 mg (62%) **2d**<sup>[4]</sup>.

**Methode B:** **2e**: Bei 40–60 °C wurden 2.5 g (10 mmol) **1e**<sup>[2]</sup> zu einer Suspension von 1.2 g (13 mmol) CuCN in 100 mL wasserfreiem Acetonitril gegeben; innerhalb von 2–3 min entstand eine klare, gelbe Lösung. Es wurde noch 1 h gerührt und dann Acetonitril am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, CuI abfiltriert, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdampft und das Produkt zweimal destilliert (Kugelrohr, Kp = 100–120 °C/3 Torr); Ausbeute: 730 mg **2e**<sup>[5]</sup> (50%).

eingegangen am 9. Juni,  
ergänzt am 2. Dezember 1981 [Z 961 b]

[1] a) S. Hüning, *Angew. Chem.* 94 (1982) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 1; J. Thesing, D. Witzel, A. Brehm, *Angew. Chem.* 68 (1956) 425; P. Kurtz in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Bd. 8, Thieme, Stuttgart 1952, S. 304; b) K. Findeisen, DOS 2614240, 2614242 (1977); K. Findeisen, H. Schwarz, DOS 2614241 (1977); K. Findeisen, W. Draber, H. Schwarz, DOS 2528211 (1977); K. Findeisen, K. H. Linker, DOS 2820575 (1979), Bayer AG; c) H. Klenk, H. Offermanns, W. Schwarze, DOS 2708182, 2808183 (1978), Degussa.

[2] H. M. R. Hoffmann, K. Haase, *Synthesis* 1981, 715.

[3] K. Haase, A. Weber, unveröffentlicht.

[4] E. Zbiral, L. Fenzl, *Monatsh. Chem.* 96 (1965) 1983.

[5] **2e**: IR (CCl<sub>4</sub>): 2220 (m), 1720 (vs), 1495 (m), 1455 (m), 1210 (m), 1055 (s), 715 (s) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.0 (s, 2 H), 7.3–7.5 (m, 5 H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 50.8 (C-3), 113.1 (C-1), 128.6, 129.1, 129.2, 130.0 (aromat. C), 174.4 (C-2).

## Polymethine mit Heptafulvenyl-Endgruppen\*\*

Von Norbert Ott und Dieter Rewicki\*

Professor Georg Manecke zum 65. Geburtstag gewidmet

Zahlreiche Carbanionomethine mit Anionen-stabilisierenden carbocyclischen Endgruppen wurden als konjugierte Basen „hochacider“ Kohlenwasserstoffe beschrieben<sup>[1]</sup>. Entsprechende kationische Polymethine sind dagegen kaum bekannt<sup>[2]</sup>.

[\*] Prof. Dr. D. Rewicki, Dr. N. Ott  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Schlüsselverbindung unserer Synthese ist das tiefrote **2** (aus **1**<sup>[3]</sup> mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran hergestellt<sup>[4]</sup>), das mit Aldehyden und Ketonen glatt zu 1,3,6-Cycloheptatrienyl-alkenen reagiert. Mit Tropon setzt sich **2** schon bei  $-50$  bis  $-25$  °C quantitativ um, jedoch konnten weder das thermolabile **3** noch **7**,  $n=0$ <sup>[2b]</sup>, isoliert werden. Aus **4a**–**4c** sollten sich dagegen die kationischen Polymethine **7a**–**7c** synthetisieren lassen, ohne daß neutrale Heptafulven-Zwischenstufen durchlaufen werden.

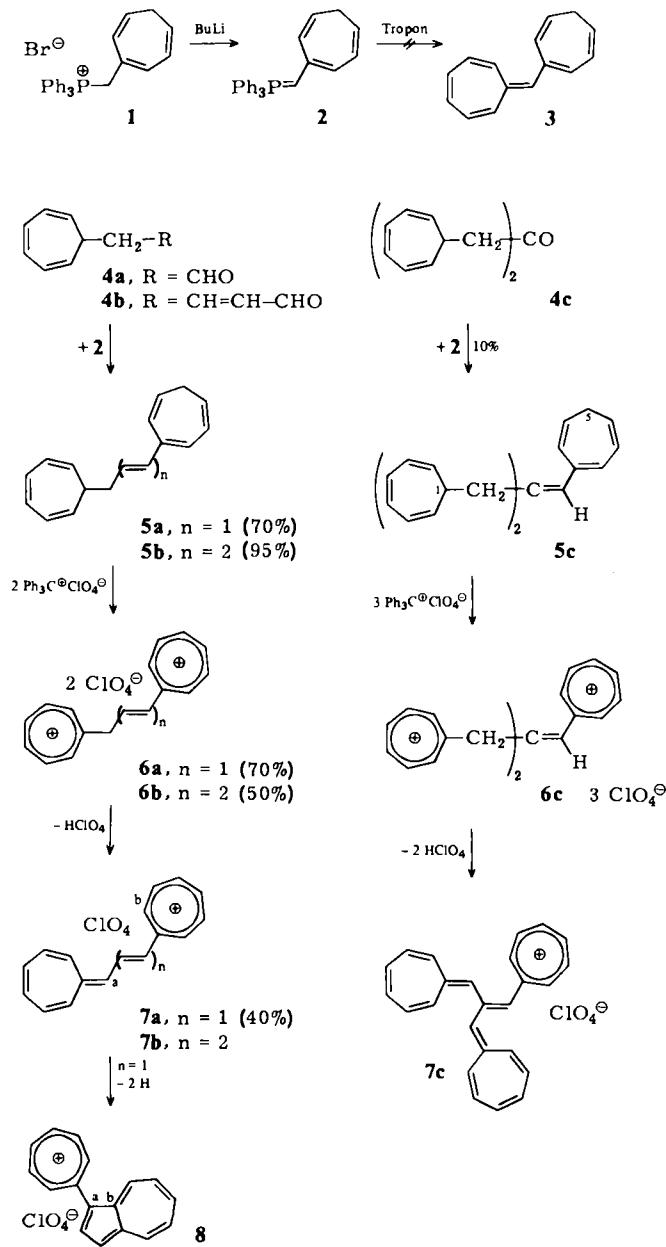
Das aus **4a** erhaltene kristalline Dikationsalz **6a** [ $\lambda_{\max}=348$  nm ( $\lg \epsilon=4.20$ ), in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ] bildet in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (95:5) quantitativ das tiefblaue Trimethin **7a**. Chromatographie ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1) an desaktivierte Silicagel führt zu **7a** [dunkelblaue Kristalle,  $Z_p > 250$  °C;  $\lambda_{\max}=713$  nm ( $\lg \epsilon=4.88$ ), in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta=6.48$  (2 H, d,  $J=13.2$  Hz), 7.2–7.8 (m, 12 H), 8.26 (1 H, t,  $J=13.2$  Hz);  $pK_{\text{R}^+}$  (in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (1:1)) = 6.90; zum Vergleich: Tropylumperchlorat:  $pK_{\text{R}^+}=4.01$ ]. In Lösung cyclisiert **7a** zu einem violetten Carbokation [ $\lambda_{\max}=554$  nm ( $\lg \epsilon=4.38$ ), in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ], das

als kristallines Perchlorat **8** isoliert wurde<sup>[5]</sup>. Die früher<sup>[6]</sup> beschriebene Synthese von **7a** führt zu anderen Produkten.

Analog **6a** wurde **6b** gewonnen; es bildet in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  olivgrünes, nicht isolierbares **7b** [ $\lambda_{\max}=817$  nm ( $\lg \epsilon > 4.5$ ),  $pK_{\text{R}^+}=4.9$ ]. In Trifluoressigsäure werden sowohl **7a** als auch **7b** quantitativ in **6a** bzw. **6b** umgewandelt.

Die Synthese von **7c** scheiterte am Schritt **5c** (aus **4c**) → **6c** [**5c**: Öl, MS:  $m/z$  326 ( $M^+$ ),  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta=1.77$  (m, 2 H-1) und 2.26 (t, 2 H-5)], jedoch scheiterten alle Versuche zur Hydridübertragung zum Trikationsalz **6c**. Da die Hydridabstraktion aus C-7-substituierten Cycloheptatrienen schwierig ist, wurde **5c** 30 min auf 200 °C erhitzt, wodurch sich ein Isomerengemisch mit fast verdoppeltem Anteil C-3-substituierter Siebenringe (d. h. 1,3,6-Cycloheptatrienylgruppen) bildete. Nach Hydridübertragung mit Tritielperchlorat in Dichlormethan ließ sich mit Ether ein Gemisch von Perchloraten fällen, das sich in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  mit blauer Farbe löst ( $\lambda_{\max}=690$  nm); diesen Befund werten wir als erstes Indiz für die partielle Bildung von **7c**.

Eingegangen am 4. Februar,  
ergänzt am 19. Juli 1981 [Z 954]



- [1] R. Kuhn, H. Fischer, *Angew. Chem.* 73 (1961) 435; Ch. Jutz, H. Amschler, *ibid.* 73 (1961) 806; R. Kuhn, H. Fischer, D. Rewicki, H. Fischer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 689 (1965) 1, zit. Lit.
- [2] a) Ch. Jutz, *Angew. Chem.* 71 (1959) 380; E. C. Kirby, D. H. Reid, *J. Chem. Soc.* 1960, 494; K. Hafner, H. Peister, J. Schneider, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 650 (1961) 62; K. Komatsu, K. Masumoto, K. Okamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 232; b) Y. Kayama, M. Oda, Y. Kitahara, *Chem. Lett.* 1973, 1169.
- [3] Aus 3-Brommethylcycloheptatrien [M. Oda, Y. Kitahara, *Angew. Chem.* 85 (1973) 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 76] und Triphenylphosphoran,  $F_p=244\text{--}245$  °C. Das Tetrafluoroborat wurde von G. Caviechio, G. Gaudiano, P. P. Ponti, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2333, auf anderem Wege hergestellt.
- [4] Von allen neuen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen und passende  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhalten.
- [5] K. Hafner, A. Stephan, C. Bernhard, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 650 (1961) 42, hatten **8** möglicherweise bereits in Händen.
- [6] K. Hafner, H. W. Riedel, M. Danielisz, *Angew. Chem.* 75 (1963) 344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 215.

### Stereokontrollierte Synthese von (+)-Sarracenin durch photochemische Cycloaddition\*\*

Von Lutz-F. Tietze\*, Karl-Heinz Glüsenkamp, Masami Nakane und C. Richard Hutchinson

Sarracenin **1a** ist ein tricyclisches Monoterpen, das aus Wurzeln und Blättern der fleischfressenden Pflanze *Sarracenia flava* isoliert wurde<sup>[1]</sup>. **1a** ist biogenetisch eng verwandt mit dem Secoiridoidglykosid Secologanin **2** und enthält als charakteristisches Strukturelement eine Dihydropyranylether-Gruppe. Wir beschreiben die Synthese von enantiomerenreinem (unnatürlichem) (+)-Sarracenin **1b**<sup>[4]</sup>. Schlüsselschritt ist die photochemische Cycloaddition des aus Galaktose in vier Stufen mit 31% Ausbeute erhältlichen chiralen Olefins **3**<sup>[6]</sup> an Diformylessigsäuremethylester **4**<sup>[7]</sup>.

[\*] Prof. Dr. L.-F. Tietze, K.-H. Glüsenkamp  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

Prof. Dr. C. R. Hutchinson, Dr. M. Nakane  
School of Pharmacy, University of Wisconsin  
Madison, Wisconsin 53706 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.