

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

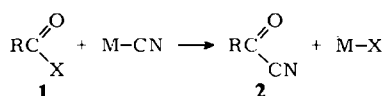
Eingegangen am 3. Juli 1981 [Z 961 a]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 17

- [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. Rousseau, R. Bloch, P. Le Perchec, 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 (α -Ketonitrile) **2** sind nützliche Zwischenstufen für Synthesen^[1]; sie wurden unter anderem bei der Herstellung von Herbiziden^[1b] verwendet. In der Regel werden sie durch Reaktion von Carbonsäurechloriden, -bromiden oder -anhydriden mit Metallcyaniden synthetisiert^[1].



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

M = Na, Cu, Tl, Me₃Si, Bu₃Sn, H

Wir berichten hier darüber, daß Acylcyanide **2** vorteilhaft unter milden Bedingungen bei Normaldruck mit guten Ausbeuten durch Umsetzung der sehr reaktiven Acyliodide **1** ($X = I$)^[2] mit CuCN erhalten werden (Tabelle 1). Als Lösungsmittel ist Dichlormethan (Methode A) oder Acetonitril (Methode B) verwendbar; während CuCN in CH₃CN teilweise löslich ist, läßt sich CH₂Cl₂ einfacher abtrennen. Unter anderem gelang uns die Synthese des auf konventionellem Weg nicht herstellbaren^[1c] 2-Oxo-3-phenylpropanitrils **2e**. Die Herstellung α,β -ungesättigter Acylcyanide^[3] wie 3,4-Dimethyl-2-oxo-3-pentennitril gelingt ebenfalls; dabei findet keine – unter drastischen Bedingungen übliche – Verschiebung der Doppelbindungen statt.

Die Acylcyanide **2** lassen sich auch in einer Eintopfreaktion direkt aus Acylchloriden, CuCN und Iodidionen herstellen^[3].

Tabelle 1. Acylcyanide 2 aus Acyliodiden 1 und CuCN.

2, R	Methode	Ausb. [%] [a]	Lit.-Ausb. [%]
a $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	B	78	—
b [b]	B	51	85 [c]
	A	70	
c PhCH=CH	B	53	59 [4]
d $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$	B	27	82 [1c]
	A	61	38 [4]
e PhCH_2	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** ($X=I$)^[2] unter N_2 durchgeführt.

Methode A: **2d**: Zu 1.2 g (13 mmol) CuCN in 15 mL CH₂Cl₂ wurden unter Rückfluß 1.4 g (7.1 mmol) **1d**^[2] auf einmal zugegeben. Nach 2 h ließ man abkühlen, CuI wurde abfiltriert und CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur abgezogen. Kugelrohr-Destillation des Rückstands ergab 420 mg (62%) **2d**^[4].

Methode B: **2e:** Bei 40–60 °C wurden 2.5 g (10 mmol) **1e**^[2] 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 CH₂Cl₂ aufgenommen, CuI abfiltriert, CH₂Cl₂ verdampft und das Produkt zweimal destilliert (Kugelrohr, Kp = 100–120 °C/3 Torr); Ausbeute: 730 mg **2e**^[5] (50%).

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

- [1] a) S. Hünig, *Angew. Chem.* **94** (1982) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) Nr. 1; J. Thiesing, 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 2528121 (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. Fenz, *Monatsh. Chem.* **96** (1965) 1983.
- [5] **2e**: IR (CCl₄): 2220 (m), 1720 (vs), 1495 (m), 1455 (m), 1210 (m), 1055 (s), 715 (s) cm⁻¹; ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 4.0 (s, 2H), 7.3–7.5 (m, 5H); ¹³C-NMR (CDCl₃): 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^[1]. Entsprechende kationische Polymethine sind dagegen kaum bekannt^[2].

[*] 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].

[*] 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**^[3] mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran hergestellt^[4]), 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**, $n=0$ ^[2b], isoliert werden. Aus **4a–4c** sollten sich dagegen die kationischen Polymethine **7a–7c** synthetisieren lassen, ohne daß neutrale Heptafulven-Zwischenstufen durchlaufen werden.

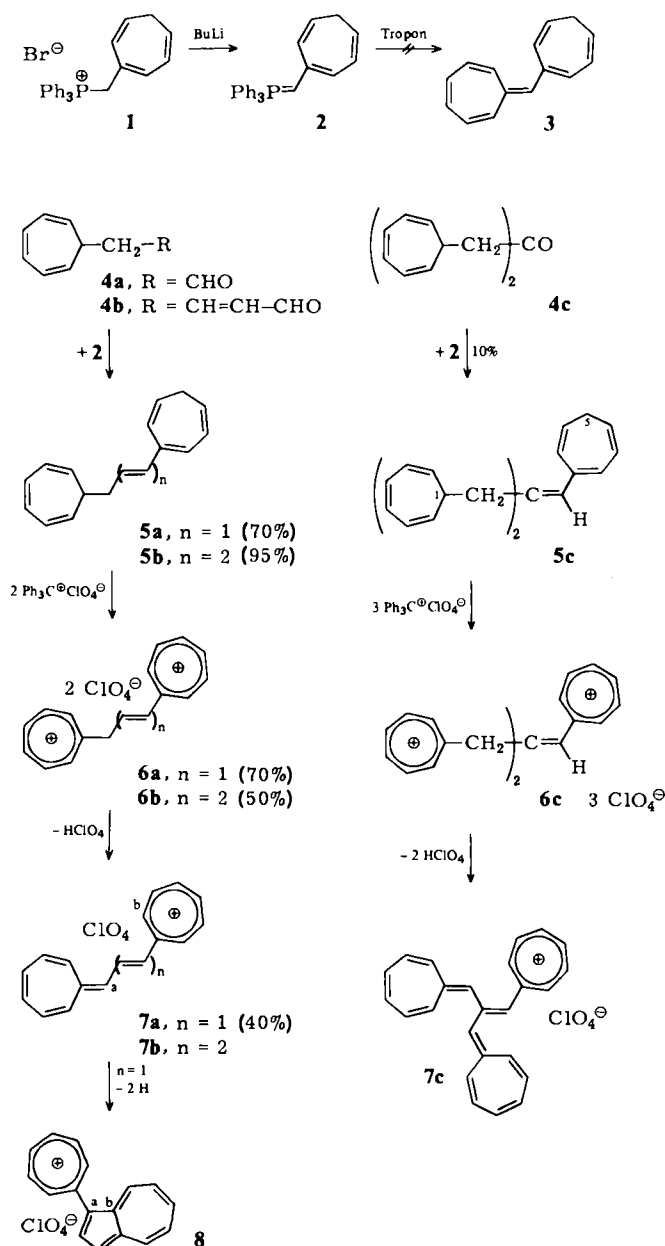
Das aus **4a** erhaltene kristalline Dikationsalz **6a** [$\lambda_{\text{max}}=348\text{ nm}$ ($\lg \epsilon=4.20$), in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{SO}_4$] bildet in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (95:5) quantitativ das tiefblaue Trimethin **7a**. Chromatographie ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 1:1) an desaktiviertem Silicagel führt zu **7a** [dunkelblaue Kristalle, $Z_p > 250^{\circ}\text{C}$; $\lambda_{\text{max}}=713\text{ nm}$ ($\lg \epsilon=4.88$), in CH_3CN ; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta=6.48$ (2H, d, $J=13.2\text{ Hz}$), $7.2\text{--}7.8$ (m, 12H), 8.26 (1H, t, $J=13.2\text{ Hz}$); pK_R (in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1)) = 6.90 ; zum Vergleich: Tropylumperchlorat: $pK_R=4.01$]. In Lösung cyclisiert **7a** zu einem violetten Carbokation [$\lambda_{\text{max}}=554\text{ nm}$ ($\lg \epsilon=4.38$), in CH_3CN], das

als kristallines Perchlorat **8** isoliert wurde^[5]. Die früher^[6] 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** [$\lambda_{\text{max}}=817\text{ nm}$ ($\lg \epsilon > 4.5$), $pK_R=4.9$]. In Trifluoressigsäure werden sowohl **7a** als auch **7b** quantitativ in **6a** bzw. **6b** umgewandelt.

Die Synthese von **7c** scheiterte am Schritt **5c** (aus **4c**) \rightarrow **6c** [**5c**: Öl, MS: m/z 326 (M^+), $^1\text{H-NMR}$: $\delta=1.77$ (m, 2H-1) und 2.26 (t, 2H-5)], jedoch scheiterten alle Versuche zur Hydridübertragung zum Triaktionsalz **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 Tritylperchlorat 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 ($\lambda_{\text{max}}=690\text{ nm}$); 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. Pelster, 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 Triphenylphosphan, Fp = $244\text{--}245^{\circ}\text{C}$. Das Tetrafluorborat 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^[1]. **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**^[4]. Schlüsselschritt ist die photochemische Cycloaddition des aus Galaktose in vier Stufen mit 31% Ausbeute erhältlichen chiralen Olefins **3**^[6] an Diformylsessigsäuremethylester **4**^[7].

[*] 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.