

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.

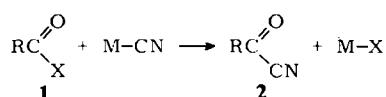
[3] a) D. Seebach in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Bd. 4/4, Thieme, Stuttgart 1971, S. 174; b) D. Borrmann, *ibid.* Bd. 7/4, S. 65 (1968); c) W. T. Brady, *Synthesis* 1971, 415; *Tetrahedron* 37 (1981) 2949.

[4] G. Köbrich, A. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2561.
[5] 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 Herbiciden^[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-phenylpropannitrils **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.

[*] Prof. Dr. H. M. R. Hoffmann, K. Haase
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1B, 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 Acyliodinen **1** und CuCN herstellen^[3].

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

2, R	Methode	Ausb. [%] [a]	Lit.-Ausb. [%]
a <i>n</i> -C ₄ H ₉	B	78	—
b [b]	B	51	85 [c]
	A	70	
c PhCH=CH	B	53	59 [4]
d (CH ₃) ₂ CH	B	27	82 [1c]
	A	61	38 [4]
e PhCH ₃	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 N₂ 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 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 (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. 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.