

Neue Synthesen für isomerenreine Allyl- und Propargylcyanide durch Isocyanid-Cyanid-Umlagerung^[1]

Erwin K. A. Wolber, Michael Schmittel und Christoph Rüchardt*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg

Eingegangen am 16. Oktober 1991

Key Words: Isocyanide-cyanide rearrangement / Cyanides, allyl- and propargyl-

New Syntheses of Isomerically Pure Allyl and Propargyl Cyanides by Isocyanide-Cyanide Rearrangement^[1]

A new route for the synthesis of isomerically pure allyl and propargyl cyanides has been developed. Allylic amines are synthesized from the corresponding alcohols by Mitsunobu or by Overman reaction. Formylation with formic acid deriva-

tives provides *N*-substituted formamides, which are dehydrated to isocyanides. 1,2-Sigmatropic rearrangement by flash pyrolysis provides the isomerically pure allyl and propargyl cyanides.

Die Synthese von Allyl- und Propargylcyaniden durch einfache nucleophile Substitution ist häufig von Isomerisierung begleitet. Wir stellen hier eine neue Methode vor, bei der ausgehend von Allylalkoholen regioselektiv eine CN-Gruppe in Allyl- oder Propargyl-Position eingeführt wird, ohne daß die Ausbeute durch Isomerisierungen geschmälert wird. Hierzu wurden unter Bedingungen der Blitz-Vakuum-Pyrolyse Allylisocyanide in hohen Ausbeuten in Allylcyanide umgelagert.

In früheren Arbeiten über die Isocyanid-Cyanid-Umlagerung^[2-6] konnte gezeigt werden, daß diese Umlagerung, wenn man sie in der Gasphase oder in Lösung unter Zusatz geeigneter Inhibitoren durchführte, streng nach einem 1,2-sigmatropen Mechanismus abläuft. Ab-initio-Rechnungen und andere kinetische Untersuchungen belegen den in Abb. 1 gezeigten 3-Zentren-2-Elektronen-Übergangszustand.

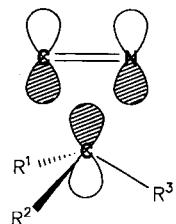


Abb. 1. 3-Zentren-2-Elektronen-Übergangszustand der Isocyanid-Cyanid-Umlagerung

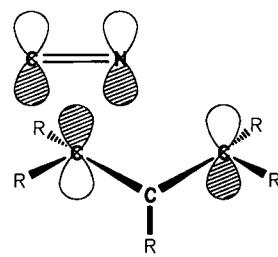


Abb. 2. Symmetrieverbot der 2,3-sigmatropen Isocyanid-Cyanid-Umlagerung

Eine FMO-Betrachtung zum Übergangszustand eines Allylisocyanids zeigt, daß eine zur 1,2-sigmatropen Umlagerung konkurrierende 2,3-sigmatrope Umlagerung orbitalsymmetrieverboten ist^[7] (Abb. 2).

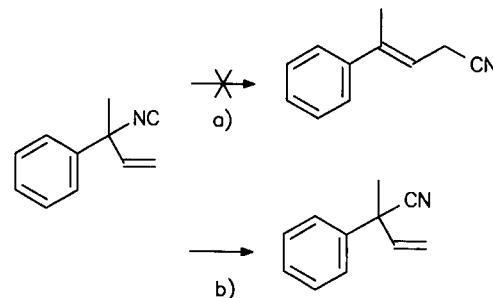
Hinweise aus der Literatur zur Umlagerung von Allylisocyaniden geben bisher keinen Anhaltspunkt für eine 2,3-sigmatrope Umlagerung. So berichtete 1977 Faulkner^[8], daß das natürliche Geranylinaloylisocyanid^[9] keine 2,3-sigmatrope Umlagerung eingeht.

Durch Vergleich der Aktivierungsenergiadaten der Umlagerung von Allylisocyanid ($\lg A = 14.77 \pm 0.30/E_a = 170.7 \pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[10], Methylisocyanid ($\lg A = 13.6/E_a = 160 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[11] und Ethylisocyanid ($\lg A = 13.8/E_a = 160.1 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[12] schlossen Glionna und Pritchard^[10] ebenso wie später Segall und Zare^[13], daß eine 2,3-sigmatrope Umlagerung, d.h. ein fünfgliedriger Übergangszustand, nicht wahrscheinlich ist, da dieser einen kleineren Frequenzfaktor A besitzen sollte.

Die Umlagerungen von Methyl-, Ethyl- und Allylisocyanid verlaufen mit dem selben Ordnungsgrad (Frequenzfaktor $\lg A$), weshalb es wahrscheinlich ist, daß die Umlagerungen nach dem gleichen Mechanismus, einem dreigliedrigen Übergangszustand, ablaufen.

Beide Überlegungen (Orbitalsymmetrie und Frequenzfaktor) lassen erwarten, daß Allylisocyanide bei der Umlage-

Schema 1. a) Nicht erlaubte 2,3-sigmatrope Umlagerung; b) erlaubte 1,2-sigmatrope Umlagerung



nung keine Allyl-Isomerisierung eingehen. Eine Isomerisierung wird auch dann nicht erwartet, wenn das Cyanid, das nach einer 2,3-sigmatropen Umlagerung entsteht, thermodynamisch günstiger sein sollte, als das Cyanid, das durch eine 1,2-sigmatrope Umlagerung entsteht (Schema 1).

Ergebnisse

Bei den Synthesen von isomerenreinen Isocyaniden gingen wir von primären Aminen aus, die formyliert^[2–4,14] und anschließend nach der Methode von Ugi^[15] zu den gewünschten Isocyaniden dehydratisiert wurden.

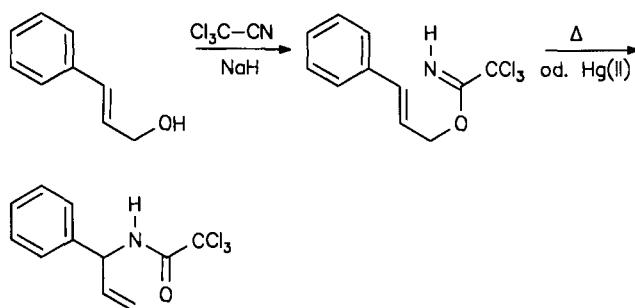
Für die Synthese allylischer Amine gibt es zahlreiche Methoden^[16]. Wir gingen von Allylalkoholen aus, die ent-

weder durch Mitsunobu-Reaktion^[17] oder durch Umlagerung von Imidoestern nach Overman^[18] in Stickstoff-Derivate übergeführt wurden. Letztere Methode eignet sich sehr gut für die Synthese von 1-substituierten Allylbenzolen, also den thermodynamisch ungünstigeren Allyl-Isomeren (Schema 2).

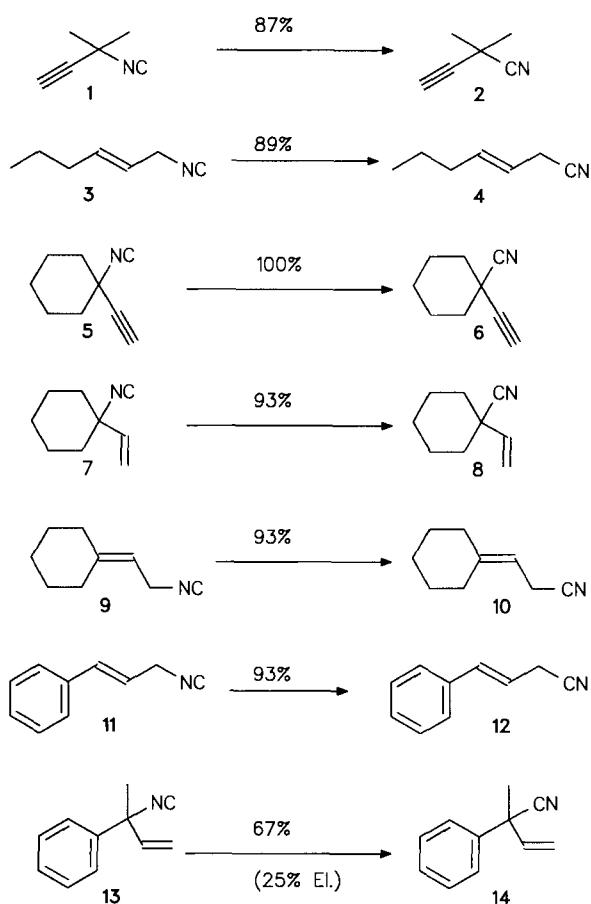
Die Umlagerung allylischer und propargylier Isocyanide unter den Bedingungen der Blitzpyrolyse^[6] zu β,γ -ungesättigten Cyaniden verlief ohne Isomerisierung oder sonstige Nebenreaktionen, d.h. es findet ausschließlich eine 1,2-sigmatrope Umlagerung statt. Die Ergebnisse in Schema 3 zeigen, daß selbst thermodynamisch ungünstige Cyanide isomerenrein nach 1,2-sigmatroper Umlagerung entstehen. In keinem der Fälle konnten Produkte einer 2,3-sigmatropen Umlagerung nachgewiesen werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Frau I. Andlauer für experimentelle Arbeiten.

Schema 2



Schema 3. Blitzpyrolytische Isocyanid-Cyanid-Isomerisierung



Experimenteller Teil^[19]

Allgemeine Synthesevorschriften

1. *Synthese von Cyaniden durch Blitzpyrolyse*^[3,5,6,20]: Pyrolyseofentemp.: 550–625 °C. – Pyrolyserohr (Quarz): $\varnothing = 25$ mm; $l = 42.5$ cm (ohne Füllung). – Druck: 10^{-2} bis $3 \cdot 10^{-4}$ Torr.

2. *Synthese von Isocyaniden*^[15,21]: Eine Lösung aus Formamid (FA) und frisch destilliertem Diisopropylamin (2.7 mmol pro mmol FA) in Dichlormethan (1 ml pro mmol FA) wurde bei 0–5 °C Innentemp. tropfenweise unter Rühren mit Phosphorylchlorid (1.1 mmol pro mmol FA) versetzt. Anschließend rührte man noch 1 h bei dieser Temp. und 1 h bei Raumtemp. Danach wurde ges. Natriumcarbonat-Lösung (1 ml pro mmol FA) derart zugetropft, daß die Innentemp. 30 °C nicht überstieg. Nach weiterem 1stdg. Rühren folgte das Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser und Dichlormethan (je 1 ml pro mmol FA) und das Abtrennen, Waschen, Trocknen (mit Na_2SO_4) und Einengen der organischen Phase. Die so erhaltenen Isocyanide wurden durch Destillation gereinigt. Bei den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Isocyanide ist meist eine N,H-Kopplung zwischen dem Isocyanid- ^{14}N -Atom und den Wasserstoff-Atomen am α -C-Atom und manchmal auch mit denen am β -C-Atom zu beobachten. Gleches gilt für die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren; auch hier gibt es Kopplungen zwischen dem Isocyanid- ^{14}N -Atom und dem Isocyanid-C- bzw. α -C-Atom. Solche Kopplungen mit einem ^{14}N -Atom beobachtet man bei Cyaniden nicht, weshalb die NMR-Spektren, obwohl gleiche H- und C-Atom-Anzahl vorliegt, sich deutlich von den Spektren der Isocyanide unterscheiden.

3. Synthese von Formamiden

3.1. *Mit Ameisensäureestern*^[14,22,23]: 1.2 mol Ameisensäure-methylester oder -ethylester wurden unter Eisbadkühlung zu 1.0 mol Amin getropft und 3–5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen der leichter flüchtigen Reaktionsprodukte im Wasserstrahlvakuum wurde fraktionierend destilliert. Die Synthese erfolgte ohne Lösungsmittel. Bei Ansätzen im Milligramm-Maßstab kann auch der Ameisensäureester als Lösungsmittel verwendet werden.

3.2. *Mit Ameisensäure-Essigsäure-Anhydrid (AEA)*^[24,25]: 2.0 mol gemischtes Anhydrid aus Ameisensäure und Essigsäure (AEA) wurden zu 1.0 mol Amin unter Eisbadkühlung zugetropft. Danach wurde noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Fraktionierende Destillation ergab das Formamid. Die Umsetzung ist auch in wasserfreiem THF und auch in Gegenwart von Pyridin durchführbar.

Spezielle Synthesevorschriften

1. Synthese von 1,1-Dimethylpropinylcyanid (2)

a) *N*-(1,1-Dimethylpropinyl)formamid: 23.8 g (286 mmol) 1,1-Dimethylpropinylamin (Fa. BASF) wurden analog der allgemeinen Vorschrift mit AEA formyliert^[14]. Ausb. 25.5 g (80%), Sdp. 82–83°C/0.05 Torr, Reinheit 99% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3260 cm⁻¹ (NH), 2740 (CHO), 2100 (C≡C), 1700, 1520 (Amid). — ¹H-NMR (CDCl₃): (E),(Z)-Isomer: δ = 1.57 und 1.63 [je s, 6H, C(CH₃)₂], 2.38 und 2.60 [je s, 1H, HC≡C], 6.52 und 7.12 [je s, 1H, NH], 8.00 [s, 1H, CHO, (E)-Isomer], 8.45 [d, J = 12 Hz, 1H, CHO, (Z)-Isomer]. — ¹³C-NMR (CDCl₃): (E),(Z)-Isomer: δ = 29.04 und 31.55 [C(CH₃)₂], 47.22 [C(CH₃)₂], 69.58 und 72.69 (HC≡C), 85.53 und 86.91 (HC≡C), 160.65 und 164.66 (CHO).

b) 1,1-Dimethylpropinylisocyanid (1): 15.0 g (135 mmol) *N*-(1-Dimethylpropinyl)formamid wurden analog der allgemeinen Vorschrift dehydratisiert. Die Verbindung wurde im Hochvakuum (10⁻³ Torr) umkondensiert und anschließend destilliert. Ausb. 9.64 g (77%), Sdp. 27°C/100 Torr, Reinheit 92% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3280 cm⁻¹ (HC≡C), 2120 (NC). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.73 [t, ³J_{N,H} = 2 Hz, 6H, C(CH₃)₂], 2.48 (s, 1H, HC≡C). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.56 [C(CH₃)₂], 50.04 [t, ¹J_{N,C} = 6.8 Hz, C(CH₃)₂], 71.18 (HC≡C), 82.81 (HC≡C), 155.59 (t, ¹J_{N,C} = 3.4 Hz, NC).

c) 1,1-Dimethylpropinylcyanid (2)^[26]: 70 mg (0.75 mmol) 1 wurden analog der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Ausb. 60 mg (87%), Reinheit 99% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3280 cm⁻¹ (C≡CH), 2230 (CN). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.63 [s, 6H, C(CH₃)₂], 2.37 (s, 1H, HC≡C). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.17 [C(CH₃)₂], 28.61 [C(CH₃)₂], 71.16 (HC≡C), 82.03 (HC≡C), 121.02 (CN).

C₆H₇N (93.1) Ber. C 77.38 H 7.58 N 15.04
Gef. C 77.01 H 7.12 N 14.92

2. Synthese von (E)-2-Hexenylcyanid (4)

a) (E)-2-Hexenylamin^[27–29]: Die Synthese wurde analog der Vorschrift in Lit.^[29] in einem 64-mmol-Ansatz durchgeführt. Ausb. 2.99 g (47%), Sdp. 58°C/60 Torr, Reinheit 97% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3350 cm⁻¹, 3270 (NH). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.90 (t, J = 7 Hz, 3H, CH₃CH₂CH₂), 1.29 (s, 2H, NH₂), 1.39 (sext, J = 7 Hz, 2H, CH₃CH₂CH₂), 2.00 (m, 2H, CH₃CH₂CH₂), 3.24 (m, 2H, CH₂NH₂), 5.54 (m, 2H, CH=CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.66 (C-6), 22.56 (C-5), 34.43 (C-4), 44.21 (C-1), 130.48 (C-3), 131.61 (C-2).

b) (E)-*N*-(2-Hexenyl)formamid: 3.93 g (39.6 mmol) (E)-2-Hexenylamin wurden analog der allgemeinen Vorschrift mit Ameisensäure-ethylester formyliert. Ausb. 4.15 g (83%), Sdp. 63–65°C/0.1 Torr, Reinheit 99% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3260 cm⁻¹ (NH), 3025 (C=CH), 1655 (Amid I), 1520 (Amid II). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.89 (t, J = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.37 (m_c, 2H, CH₃CH₂CH₂), 2.00 (m_c, 2H, CH₃CH₂CH₂), 3.85 (m_c, 2H, CH₂NH), 5.44 (dtt, J = 16/6/1.2 Hz, HC=CHCH₂NH), 5.65 (dtt, J = 16/6/1.2 Hz, 1H, HC=CHCH₂NH), 6.22 [br. s, 1H, NH, (Z)-Isomer], 6.45 [br. s, 1H, NH, (E)-Isomer], 8.03 [d, J = 12 Hz, 1H, CHO, (Z)-Isomer], 8.16 [s, 1H, CHO, (E)-Isomer]. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.60 (C-6), 22.23 (C-5), 34.27 (C-4), 40.06 und 44.21 (C-1), 125.24 und 126.04 (C-3), 134.03 (C-2), 161.03 und 164.67 (C-7).

c) (E)-2-Hexenylisocyanid (3): 0.85 g (6.7 mmol) (E)-*N*-(2-Hexenyl)formamid wurden analog der allgemeinen Vorschrift dehydratisiert. Nach Einengen im Rotationsverdampfer wurde die Verbindung im Ölumpenvakuum umkondensiert (0.1 Torr). Ausb. 0.49 g (67%), Reinheit 98% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3025 cm⁻¹, 2140 (NC). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.92 (t, J = 7 Hz, 3H, CH₃,

CH₂CH₂), 1.43 (sext, J = 7 Hz, 2H, CH₃CH₂CH₂), 2.06 (qd, J = 7/1 Hz, 2H, CH₃CH₂CH₂), 4.00 (m_c, 2H, CH₂NC), 5.42 (d, m, ³J = 15.5 Hz, 1H, HC=CHCH₂NC), 5.73 (dtt, ³J = 15.5/7 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, HC=CHCH₂NC). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.54 (C-6), 22.06 (C-5), 33.99 (C-4), 43.42 (t, ¹J_{N,C} = 6.8 Hz, C-1), 120.73 (C-3), 134.92 (C-2), 157.34 (t, ¹J_{N,C} = 5.2 Hz, C-9).

d) (E)-2-Hexenylcyanid (4)^[30,31]: 1.55 g (14.2 mmol) 3 wurden analog der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Ausb. 1.38 g (89%), Sdp. 90°C (Ofentemp.)/13 Torr (Lit.^[30] 68.5°C/11 Torr), Reinheit 99% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2250 cm⁻¹ (CN). — ¹H-NMR (CDCl₃) (vgl. Lit.^[31]): δ = 0.90 (t, J = 7 Hz, 3H, CH₃CH₂CH₂), 1.40 (sext, J = 7 Hz, 2H, CH₃CH₂CH₂), 2.04 [qq, J = 6/0.7 Hz, 2H, CH₃CH₂CH₂ (4-H)]*, 3.07 [dq, J = 6/0.7 Hz, 2H, CH₂CN (1-H)]**, 5.36 [dtt, J = 15/6/1.5 Hz, 1H, HC=CHCH₂CN (3-H)], 5.73 [dtt, J = 15/6/1.5 Hz, 1H, HC=CHCH₂CN (2-H)]; * ³J_{4,3} = ³J_{4,5} und ⁴J_{4,2} (Allyl) = ⁵J_{4,1} (Homoallyl), ** ⁴J_{1,3} (Allyl) = ⁵J_{1,4} (Homoallyl). — ¹³C-NMR (CDCl₃) (vgl. Lit.^[31]): δ = 13.55 (C-7), 20.39 (C-2)***, 22.11 (C-6), 34.26 (C-5), 117.62 (C-4), 117.90 (C-1), 136.11 (C-3); *** durch Inkrementabschätzung^[32] wurde die Verschiebung von C-2 zu δ = 20.3 berechnet.

3. Synthese von 1-Ethinylcyclohexylcyanid (6)

a) *N*-(1-Ethinylcyclohexyl)formamid: 10.0 g (81.2 mmol) 1-Ethynylcyclohexylamin (Fa. Aldrich) wurden analog der allgemeinen Vorschrift mit AEA formyliert. Umkristallisation aus Ethanol ergab 10.0 g (81%), Schmp. 95°C, Reinheit >99% (GC). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3300–3000 cm⁻¹ (NH, C≡CH), 2095 (C≡C), 1720 (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): (Z)-Isomer (70%): δ = 1.00–2.00 (m, 10H, Cyclohexyl-H), 2.52 (s, 1H, HC≡C), 6.77 (br. s, 1H, NH), 8.44 (d, J = 12 Hz, 1H, CHO); (E)-Isomer (30%): δ = 1.00–2.00 (m, 10H, Cyclohexyl-H), 2.40 (s, 1H, HC≡C), 5.67 (br. s, 1H, NH), 8.00 (s, 1H, CHO). — ¹³C-NMR (CDCl₃): (Z)-Isomer (70%): δ = 22.43 (C-3, -5), 25.16 (C-4), 39.94 (C-2, -6), 51.52 (C-1), 74.81 (C-8), 84.16 (C-7), 164.60 (C-9); (E)-Isomer (30%): δ = 22.43 (C-3, -5), 25.16 (C-4), 36.92 (C-2, -6), 51.52 (C-1), 71.71 (C≡CH), 85.29 (C≡CH), 160.31 (C-9).

C₉H₁₃NO (151.21) Ber. C 71.49 H 8.66 N 9.26
Gef. C 71.57 H 8.69 N 9.32

b) 1-Ethinylcyclohexylisocyanid (5): 5.50 g (36.4 mmol) *N*-(1-Ethynylcyclohexyl)formamid wurden analog der allgemeinen Vorschrift dehydratisiert. Nach Einengen im Wasserstrahlvakuum wurde im Ölumpenvakuum umkondensiert. Dabei fiel das Isocyanid in kristalliner Form an. Sublimation im Ölumpenvakuum bei 0.1 Torr ergab 2.30 g (48%) (Ausbeuteverlust möglich, da die Substanz sublimiert), Schmp. 34–35°C (Subl.), Reinheit 98% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3295 cm⁻¹ (HC≡C), 2130 (NC) und (C≡C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10–2.30 (m, 10H, Cyclohexyl-H), 2.48 (s, 1H, HC≡C). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21.58 (C-3, -5), 24.90 (C-4), 39.16 (C-2, -6), 54.54 (t, ¹J_{N,C} = 6.7 Hz, C-1), 73.08 (C-8), 82.14 (C-7), 155.95 (t, ¹J_{N,C} = 3.6 Hz, C-9). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 134 (4.15) [M⁺ + 1], 133 (46.79) [M⁺], 132 (100.00) [M⁺ - 1].

c) 1-Ethinylcyclohexylcyanid (6): 0.52 g (3.9 mmol) 5 wurden analog der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Sublimation im Ölumpenvakuum ergab 0.51 g (98%), Schmp. 50.0°–51.5°C (Subl.), Reinheit >99% (GC). — IR (Film bei 50°C): $\tilde{\nu}$ = 3270 cm⁻¹ (C≡CH), 2230 (CN), 2115 (C≡C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23–2.20 (m, 10H, Cyclohexyl-H), 2.33 (s, 1H, HC≡C). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21.99 (C-3, -5), 24.61 (C-4), 32.14 (C-1)*, 36.74 (C-2, -6), 72.11 (C-8), 81.08 (C-7), 120.14 (C-9); * dem Atom C-1 wurde nach Inkrementabschätzung^[32] (δ = 30.8) der Peak bei δ =

32.14 zugeordnet. — MS (70 eV): m/z (%) = 134 (5.89) [$M^+ + 1$], 133 (50.12) [M^+], 132 (100.00) [$M^+ - 1$].

$C_9H_{11}N$ (133.2) Ber. C 81.16 H 8.32 N 10.52
Gef. C 80.86 H 8.27 N 10.58

4. Synthese von 1-Ethenylcyclohexylcyanid (8)

a) *1-Ethenylcyclohexylamin*^[33–35]: Zu 5.00 g (40.0 mmol) 1-Ethenylcyclohexylamin, gekühlt auf –78°C, wurden 50 ml Ammoniak kondensiert. Hierzu wurden nun 0.5 g (20 mmol) Natrium in 3 Stückchen zugegeben. Nach ca. 10min. Röhren wurde mit 1.0 g (20 mmol) Ammoniumchlorid protoniert. Hiernach wurde das Volumen der Suspension, die sich schlecht röhren ließ, durch Einkondensieren von Ammoniak auf ca. 100 ml erweitert. Die alternierende Zugabe von 0.5 g (20 mmol) Natrium und 1.0 g (20 mmol) Ammoniumchlorid wurde viermal wiederholt. Danach wurden zu der weißen Suspension 200 ml Ether gegeben, und es wurde bei Raumtemp. ca. 12 h stehengelassen. Hierbei verdampfte der Ammoniak. Nach Trocknen mit Kaliumcarbonat wurde destilliert. Ausb. 3.40 g (68%)^[35], Sdp. 39–41°C/12 Torr, Reinheit 92% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3240 cm^{-1} , 3190 (NH), 1630 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.00–1.75 (m, 10H, Cyclohexyl-H), 4.88 (d, J = 9.5 Hz, 1H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.05 (d, J = 17 Hz, 1H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.84 (dd, J = 17/9.5 Hz, 1H, $\text{HC}=\text{CH}_2$).

b) *N-(1-Ethenylcyclohexyl)formamid*: 2.00 g (16.0 mmol) 1-Ethenylcyclohexylamin wurden analog der allgemeinen Vorschrift mit AEA formyliert. Ausb. 1.37 g (56%), Sdp. 50°C/0.02 Torr, Reinheit 100% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3260 cm^{-1} (NH), 2660 (CHO), 1670, 1520 (Amid). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (*E*)-Isomer: δ = 1.2–1.7 (m, 10H, Cyclohexyl-H), 5.03–5.14 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.62 (s, 1H, NH), 5.99 (dd, J = 17.3/10.5 Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 8.17 (s, 1H, CHO); (*Z*)-Isomer: δ = 1.2–1.7 (m, 10H, Cyclohexyl-H), 5.17 (d, J = 10.5 Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.21 (d, J = 17.3 Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.90 (dd, J = 17.3/10.5 Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.51 (s, 1H, NH), 8.16 (d, J = 12 Hz, 1H, CHO). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 21.24 und 21.60 (C-3, -5), 25.09 und 25.31 (C-4), 35.00 und 36.79 (C-2, -6), 55.62 und 56.97 (C-1), 112.38 und 113.91 (C-8), 142.75 und 144.14 (C-7), 160.42 und 164.72 (C-9).

c) *1-Ethenylcyclohexylisocyanid* (7): 0.93 g (6.1 mmol) *N*-(1-Ethenylcyclohexyl)formamid wurden analog der allgemeinen Vorschrift dehydratisiert. Ausb. 0.57 g (69%), Sdp. 80°C (Ofentemp.)/13 Torr, Reinheit 96% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2120 cm^{-1} (NC), 1660 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.0–2.2 (m, 10H, Cyclohexyl-H), 5.08 (dd, J = 9.6/1.5 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.33 (dd, J = 17/1.5 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.70 (ddt, J = 17/9.6/2 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 21.18 (C-3, -5), 24.33 (C-4), 36.90 (C-2, -6), 62.84 (t, $^{1}\text{J}_{\text{N},\text{C}}$ = 5.6 Hz, C-1), 113.17 (C-8), 139.42 (C-7), 156.33 (t, $^{1}\text{J}_{\text{N},\text{C}}$ = 4.6 Hz, C-9).

d) *1-Ethenylcyclohexylcyanid* (8): 280 mg (2.07 mmol) 7 wurden analog der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Ausb. 260 mg (93%), Schmp. 48–49°C, Reinheit 94% (GC) neben 1.7% Isocyanid 7 wurden keine isomeren Verbindungen beobachtet. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2220 cm^{-1} (CN), 1635 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.08–2.18 (m, 10H, Cyclohexyl-H), 5.19 (d, J = 10.5 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.46 (d, J = 17.5 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.70 (dd, J = 17.5/10.5 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 22.84 (C-3, -5), 24.94 (C-4), 35.97 (C-2, -6), 36.75 (C-1), 115.11 (C-8), 121.82 (C-9), 139.12 (C-7).

5. Synthese von 2-Cyclohexylenethylecyanid (10)

a) *2-Cyclohexylenethanol*^[36,37]: Reduktion von 6.18 g (36.7 mmol) Cyclohexylenethansäure-ethylester (Synthese nach Lit.^[38]) mit AlH_3 in Ether ergab 1.97 g (43%) 2-Cyclohexylenethanol (Lit.^[36] 83%), Sdp. 135°C/12 Torr (Lit.^[37] 63°C/1 Torr), Reinheit

E. K. A. Wolber, M. Schmittel, C. Rüchardt

>99% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3300 cm^{-1} (OH), 1655 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.46–1.62 (m, 6H, 3', 4', 5'-H), 2.04 (s, 1H, OH), 2.07–2.25 (m, 4H, 2', 6'-H), 4.13 (d, J = 7 Hz, 2H, 1-H), 5.35 (t quint, J = 7/1 Hz, 1H, 2-H) (vgl. Lit.^[39]). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 26.67 (C-4'), 27.83 (C-3'), 28.37 (C-5'), 28.82 (C-6'), 37.00 (C-2'), 58.45 (C-1), 120.36 (C-2), 144.27 (C-1').

b) *N-(2-Cyclohexylenethenyl)phthalimid*^[17,29]: Analog der Vorschrift in Lit.^[29] wurden 2.75 g (21.8 mmol) 2-Cyclohexylenethanol nach Mitsunobu umgesetzt. Die Abtrennung des Produkts von Triphenylphosphinoxid und Diethylhydrazodicarboxylat gelang durch Extraktion mit siedendem Pentan. Erneute Umkristallisation aus Pentan ergab 2.42 g (44%), Schmp. 55–59°C; aus der Mutterlauge konnten noch weitere 1.80 g (32%) mit einem Schmp. von 57–60°C isoliert werden; Reinheit >99% (GC). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.46–1.67 (m, 6H, 3', 4', 5'-H), 2.02–2.12 (m, 2H, 2'-H), 2.32–2.41 (m, 2H, 6'-H), 4.27 (d, J = 7 Hz, 2H, 1-H), 5.21 (t quint, J = 7/1 Hz, 1H, 2-H), 7.65–7.74 (m, 2H, aromat. H), 7.80–7.88 (m, 2H, aromat. H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 26.69 (C-4'), 27.72 (C-3'), 28.37 (C-5'), 28.91 (C-6'), 36.93 (C-2'), 35.06 (C-1), 114.83 (C-2), 123.10 (C-3', -6'), 132.42 (C-1', -2'), 133.73 (C-4', -5'), 145.06 (C-1'), 168.06 (CO). — MS (70 eV): m/z (%) = 256 (3), 255 (13) [M^+], 254 (2), 212 (4), 160 (19), 148 (44), 108 (100).

$C_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (255.3) Ber. C 75.27 H 6.71 N 5.49
Gef. C 75.11 H 6.72 N 5.47

c) *2-Cyclohexylenethylamin*^[29]: Zu 2.30 g (9.00 mmol) *N*-(2-Cyclohexylenethenyl)phthalimid, gelöst in 30 ml Methanol, wurden 0.90 g (18.0 mmol) Hydrazinhydrat gegeben, und es wurde 1 d unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde eine Mischung aus 13 ml Methanol und 3.9 ml konz. HCl zugegeben und ca. 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die organische Phase wurde eingeeengt und mit CH_2Cl_2 und 2 N HCl versetzt. Nach Abtrennen und Alkalischstellen der wässrigen Phase wurde diese mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 wurde destilliert. Ausb. 0.40 g (36%), Sdp. 110°C (Ofentemp.)/0.2 Torr, Reinheit 94% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3340 cm^{-1} , 3250 (NH). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.34 (s, 2H, NH₂), 1.44–1.62 (m, 6H, 3', 4', 5'-H), 2.03–2.22 (m, 4H, 2', 6'-H), 3.27 (d, J = 7 Hz, 2H, 1-H), 5.20 (t quint, J = 7 Hz, 4' < 1 Hz, 1H, 2-H).

d) *N-(2-Cyclohexylenethenyl)formamid*: 0.35 g (2.8 mmol) 2-Cyclohexylenethylethylamin wurden analog der allgemeinen Vorschrift mit Ameisensäure-ethylester formyliert. Ausb. 0.29 g (68%), Sdp. 150°C (Ofentemp.)/0.2 Torr, Reinheit 98% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3700–3100 cm^{-1} (NH), 1650 (Amid I), 1520 (Amid II). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (*Z*)-Isomer (90%): δ = 1.39–1.78 (m, 6H, 3', 4', 5'-H), 2.02–2.32 (m, 4H, 2', 6'-H), 3.90 (t, J = 6.5 Hz, 2H, 1-H), 5.14 (t quint, J = 6.5/1 Hz, 1H, 2-H), 5.53 (br. s, 1H, NH), 8.15 (s, 1H, CHO); (*E*)-Isomer (10%): δ = 1.39–1.78 (m, 6H, 3', 4', 5'-H), 2.02–2.32 (m, 4H, 2', 6'-H), 3.82 (t, J = 6.5 Hz, 2H, 1-H), 4.42 (t quint, J = 6.5/1 Hz, 1H, 2-H), 5.53 (br. s, 1H, NH), 8.08 (d, J = 12 Hz, 1H, CHO).

e) *2-Cyclohexylenethylecyanid* (9)^[15]: 0.26 g (1.7 mmol) *N*-(2-Cyclohexylenethenyl)formamid wurden analog der allgemeinen Vorschrift dehydratisiert. Ausb. 0.19 g (83%), Sdp. 120°C (Ofentemp.)/0.15 Torr, Reinheit 97% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2120 cm^{-1} (NC). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.44–1.70 (m, 6H, 3', 4', 5'-H), 2.00–2.36 (m, 4H, 2', 6'-H), 4.00 (d, t, J = 6.7 Hz, $^{2}\text{J}_{\text{N},\text{H}}$ = 2.3 Hz, 2H, 1-H), 5.22 (t*, J = 6.7 Hz, 1H, 2-H); * Triplet mit Schultern, es ist jedoch keine Multiplizität wegen der zu geringen Auflösung anzugeben (Allyl-Kopplung und $^{3}\text{J}_{\text{N},\text{H}}$ -Kopplung).

f) *2-Cyclohexylenethylecyanid* (10)^[16,20]: 100 mg (0.740 mmol) 9 wurden analog der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Ausb. 93 mg (93%), Reinheit 97% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2240 cm^{-1} (CN). —

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.50–1.63 (m, 6H, 3'-, 4'-, 5'-H), 2.07–2.18 (m, 4H, 2'-, 6'-H), 3.05 (d, J = 7.0 Hz, 2H, 1-H), 5.11 (t quint, J = 7.0/1.0 Hz, 1H, 2-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.48 (C-1), 26.42 (C-4'), 27.26 (C-3'), 28.13 (C-5'), 28.81 (C-6'), 36.64 (C-2'), 108.33 (C-2), 118.84 (CN), 146.39 (C-1'). — MS (70 eV): m/z (%) = 136 (5), 135 (42) [M⁺], 134 (14), 67 (100).

C₉H₁₃N Ber. 135.1048 Gef. 135.1048 (HRMS)

6. Synthese von 3-Phenyl-2-propenylcyanid (12)

a) *N*-(3-Phenyl-2-propenyl)formamid^[40]: Zu 30 ml wasserfreiem Methanol wurden unter Röhren 2.30 g (100 mmol) Natrium gegeben. Hierzu wurden langsam 30.8 g (685 mmol) Formamid getropft. Nach Eindampfen des Methanols im Vakuum wurden zu der Natriumformamid-Suspension 20 ml Acetonitril gegeben. Die Lösung wurde auf 55–60°C erwärmt, und hierzu wurden 10.0 g (70 mmol) Cinnamylchlorid getropft. Nachdem noch 16 h bei 60°C gerührt worden war, goß man auf Eis und extrahierte mit Trichlormethan. Nach Trocknen wurde eingeengt und destilliert. Der Rückstand wurde in 5 ml Hexan/Essigester (1:1) aufgenommen, wobei Kristalle ausfielen. Ausb. 4.30 g (38%) (Lit.^[40] 63%), Schmp. 61–62°C (Lit.^[40] 64–65°C), Reinheit >99% (GC). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3220 cm⁻¹ (NH), 2715 (CHO), 1620 (Amid I), 1505 (Amid II). — ¹H-NMR (CDCl₃): (E)-Isomer (83%): δ = 4.06 (t, J = 6.2, 2H, CH₂), 6.06 (br. s, 1H, NH), 6.16 (dt, J = 16/6.2 Hz, 1H, HC=CHCH₂), 6.52 (dt, J = 16/1.5 Hz, 1H, HC=CHCH₂), 7.17–7.38 (m, 5H, aromat. H), 8.21 (s, 1H, CHO); (Z)-Isomer (17%): δ = 3.97 (t, J = 6.2, 2H, CH₂), 6.06 (br. s, 1H, NH), 6.14 (dt, J = 16/6.2 Hz, 1H, HC=CHCH₂), 6.52 (dt, J = 16/1.5 Hz, 1H, HC=CHCH₂), 7.17–7.38 (m, 5H, aromat. H), 8.09 (d, J = 12 Hz, 1H, CHO).

b) 3-Phenyl-2-propenylisocyanid (Cinnamylisocyanid) (11)^[40]: 1.00 g (6.20 mmol) *N*-(3-Phenyl-2-propenyl)formamid wurden analog der allgemeinen Vorschrift dehydratisiert. Umkristallisation aus Hexan ergab 0.35 g (39%) (Lit.^[40] 81%), Schmp. 57–58°C (Hexan) (Lit.^[40] 54.5°C), Reinheit >99% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2130 cm⁻¹ (NC), 1540 (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.22 (m, 2H, HC=CHCH₂), 6.12 (m, 1H, HC=CHCH₂), 6.72 (dt, J = 16.8/0.9 Hz, 1H, HC=CHCH₂), 7.24–7.44 (m, 5H, aromat. H).

c) 3-Phenyl-2-propenylcyanid (Cinnamylcyanid) (12) 130 mg (0.910 mmol) 11 wurden analog der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Ausb. 120 mg (93%), Schmp. 57–59°C (Lit.^[41] 59°C), Reinheit >99% (GC). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.27 (dd, J = 5.5/1.8 Hz, 2H, CH=CHCH₂), 6.04 (dt, J = 15.8/5.5 Hz, 1H, CH=CHCH₂), 6.73 (dt, J = 15.8/1.8 Hz, 1H, CH=CHCH₂), 7.23–7.41 (m, 5H, aromat. H).

7. Synthese von 2-Phenyl-3-buten-2-ylcyanid (14)

a) 3-Phenyl-2-buten-1-ol^[42,43]: Zu einer Suspension aus 4.95 g (130 mmol) LiAlH₄ in 265 ml Ether wurden unter Eisbadkühlung 12.4 g (61.1 mmol) 3-Phenyl-2-butensäure-ethylester (β -Methylzimtsäure-ethylester), gelöst in 35 ml Ether, getropft. Nach 2stdg. Röhren unter Eisbadkühlung wurde bei Raumtemperatur ca. 12 h stehengelassen. Anschließend wurde zum Sieden erhitzt, mit 14.2 ml (10.4 mmol) Triethanolamin versetzt und 1 h gerührt. Daraufhin wurden 4.7 ml Wasser zugegeben, und es wurde noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Der dabei entstandene körnige Niederschlag wurde abgesaugt. Nach dem Einengen wurde fraktionierend destilliert. Ausb. 5.48 g (77%), Sdp. 80°C/0.2 Torr (Lit.^[44] 127–128°C/6 Torr). — GC: 9% 3-Phenylbutanol, 10% (Z)-3-Phenyl-2-buten-1-ol, 81% (E)-3-Phenyl-2-buten-1-ol. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3700–3100 cm⁻¹ (OH), 1590 (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): (E)-Isomer: δ = 1.95 (br. s, 1H, OH), 2.06 (s, 3H, HC=CCH₃), 4.15 (dq, J = 7 Hz, ⁵J_{Homoallyl}

< 1 Hz, 2H, CH₂OH), 5.97 (tq, J = 7/ca. 1 Hz, 1H, HC=CCH₃), 7.11–7.44 (m, 5H, aromat. H).

b) 2,2,2-Trichlorethanimidsäure-*O*-(3-phenyl-2-butenyl)-ester^[18,45,46]: Unter Schutzgas wurden 54 mg (1.4 mmol) NaH mineralölfrei gewaschen und in 20 ml Ether suspendiert. Hierzu wurden 2.00 g (13.5 mmol) 3-Phenyl-2-buten-1-ol unter Eisbadkühlung so getropft, daß die Innentemp. 3°C nicht überschritt. Nachdem noch 30 min bei Raumtemp. gerührt worden war, wurde auf 0°C abgekühlt, und es wurden 1.95 g (13.5 mmol) Cl₃CN innerhalb von 5 min zugetropft. Nach weiteren 30 min wurde die Lösung eingeengt. Durch Zugabe von 10 ml Pentan und 0.05 ml Methanol wurden noch vorhandene Imidsäureester-Anionen protoniert. Durch IR-Kontrolle konnte gezeigt werden, daß der Imidsäureester vorlag. Nach dem Einengen verblieben 3.71 g (94%) (roh). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3150–3500 cm⁻¹, 3330 (NH), 1655 (C=N), 1595 (C=C).

c) 2,2,2-Trichlor-*N*-(2-phenyl-3-buten-2-yl)ethansäureamid^[18,45,46]: 3.00 g (10.3 mmol) roher 2,2,2-Trichlorethanimidsäure-*O*-(3-phenyl-2-butenyl)ester wurde in 100 ml wasserfreiem Xylool aufgenommen und ca. 12 h unter Rückfluß (140°C) erhitzt. Nach dem Einengen wurde destilliert. Ausb. 1.70 g (56%), Schmp. 52–54°C, Reinheit 99% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3410 cm⁻¹, 3330 (NH), 1715 (Amid I), 1600, 1495 (Amid II). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.89 (s, 3H, CH₃), 5.23 (d, J = 17.5 Hz, 1H, HC=CH₂), 5.32 (d, J = 12 Hz, 1H, HC=CH₂), 6.28 (dd, J = 17.5/12 Hz, 1H, HC=CH₂), 7.01 (br. s, 1H, NH), 7.15–7.52 (m, 5H, aromat. H).

d) 2-Phenyl-3-buten-2-ylamin^[45]: 4.10 g (14.0 mmol) 2,2,2-Trichlor-*N*-(2-phenyl-3-buten-2-yl)ethansäureamid wurden in 70 ml EtOH und 68 ml 6 M NaOH gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 2 d unter N₂ gerührt. Anschließend wurde 5mal mit 20 ml Ether extrahiert. Nach dem Trocknen mit MgSO₄ wurde die rot-braune Lösung destilliert. Ausb. 0.88 g (43%), Sdp. 80°C (Ofentemp.)/0.2 Torr (Lit.^[47] 66°C/3 mbar), Reinheit 97% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3340 cm⁻¹, 3270 (NH), 1600 (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃)^[47]: δ = 1.55 (s, 3H, CH₃), 1.79 (s, 2H, NH₂), 5.08 (dd, J = 10.5 Hz, ²J < 1 Hz, 1H, HC=CH₂), 5.19 (dd, J = 17.5 Hz, ²J < 1 Hz, 1H, HC=CH₂), 6.12 (dd, J = 17.5/10.5 Hz, 1H, HC=CH₂), 7.15–7.36 (m, 3H, aromat. H), 7.43–7.50 (m, 2H, aromat. H).

e) *N*-(2-Phenyl-3-buten-2-yl)formamid^[25]: Zu einer Lösung aus 250 mg (1.70 mmol) 2-Phenyl-3-buten-2-ylamin, 120 mg (1.70 mmol) wasserfreiem Pyridin und 10 ml wasserfreiem Ether wurden unter Eisbadkühlung 800 mg (9.08 mmol) AEA getropft. Dann wurde bei Raumtemp. 2 d gerührt. Nach dem Verdünnen mit 30 ml Ether wurde mit 30 ml H₂O, 2mal mit 20 ml 2 N HCl, mit 10 ml ges. Na₂CO₃-Lösung und erneut mit 20 ml H₂O gewaschen. Es wurde mit MgSO₄ getrocknet und destilliert. Ausb. 290 mg (97%), Sdp. 110°C (Ofentemp.)/0.01 Torr, Reinheit 97% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3600–3100 cm⁻¹ (NH), 1670 (Amid I), 1590 (C=C), 1510 (Amid II). — ¹H-NMR (CDCl₃): (Z)-Isomer (70%): δ = 1.75 (s, 3H, CH₃), 5.22 (d, J = 16.5 Hz, 1H, HC=CH₂), 5.30 (d, J = 11.5 Hz, 1H, HC=CH₂), 6.17 (dd, J = 16.5/11.5 Hz, 1H, HC=CH₂), 6.27 (br. s, 1H, NH), 7.14–7.44 (m, 5H, aromat. H), 8.10 (d, J = 12 Hz, 1H, CHO); (E)-Isomer (30%): δ = 1.85 (s, 3H, CH₃), 5.18 (d, J = 16.5 Hz, 1H, HC=CH₂), 5.26 (d, J = 11.5 Hz, 1H, HC=CH₂), 5.88 (br. s, 1H, NH), 6.27 (dd, J = 16.5/11.5 Hz, 1H, HC=CH₂), 7.14–7.44 (m, 5H, aromat. H), 8.19 (d, J = 2 Hz, 1H, CHO).

f) 2-Phenyl-3-buten-2-ylisocyanid (13): 240 mg (1.37 mmol) *N*-(2-Phenyl-3-buten-2-yl)formamid wurden analog der allgemeinen Vorschrift dehydratisiert. Ausb. 145 mg (67%), Reinheit >99% (GC). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2120 cm⁻¹ (NC). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.87 (t, ³J_{N,H} = 2.3 Hz, 3H, CH₃), 5.27 (d, J = 10.0 Hz, 1H,

$\text{CH}=\text{CH}_2$, 5.50 (d, $J = 17.5$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.02 (ddt, $^3J_{\text{CH},\text{CH}} = 17.5/10.0$ Hz, $^3J_{\text{CH},\text{H}_\text{N}} = 2.3$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.27–7.50 (m, 5H, aromat. H).

g) *2-Phenyl-3-buten-2-ylcyanid* (**14**)^[6,20]: 83 mg (0.53 mmol) **13** wurden bei $590^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr pyrolysiert (Verdampfungstemp. 130°C ; möglicherweise der Grund, weshalb relativ viel (25%) Eliminierungsprodukt gefunden wurde). Daß das Isocyanid unter erhöhten Temperaturen zersetzt ist, zeigte das Gaschromatogramm, das die tatsächliche Zusammensetzung nur zeigt, wenn man ohne Injektor (cold on column) einspritzt. Ausb. 70 mg (85%); relative Ausb.: 67% **14**, 25% 2-Phenyl-1,3-butadien. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2230 \text{ cm}^{-1}$ (CN). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.84$ (s, 3H, CH_3), 5.33 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.54 (d, $J = 17.5$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.95 (dd, $J = 17.5/10.0$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.25–7.50 (m, 5H, aromat. H). – MS (70 eV): m/z (%) = 158 (9) [$\text{M}^+ + 1$], 157 (60) [M^+], 156 (42), 115 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$ Ber. 157.0891 Gef. 157.0886 (HRMS)

8. Syntheseversuch von 1-Phenyl-2-propenylisocyanid

a) *2,2,2-Trichlor-N-(1-phenyl-2-propenyl)ethansäureamid*^[18,45,46]: 22.4 g (80.4 mmol) *O*-(3-Phenyl-2-propenyl)-2,2,2-Trichlorethan-imidsäure-*O*-(3-phenyl-2-propenyl)ester^[48] wurden in 300 ml wasserfreiem Xylol gelöst und 12 h unter Röhren erhitzt. Nach dem Einengen wurde der entstandene Feststoff destilliert. Ausb. 11.4 g (51%) (Lit.^[18] 87%), Sdp. $125\text{--}127^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Schmp. 48–49°C (Lit.^[18] 58–59°C), Reinheit 94% (GC). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3405 \text{ cm}^{-1}$, 3310 (NH), 1690 (Amid I), 1595 (C=C), 1500 (Amid II). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.33$ (ddd, $J = 17.5/1.5/ < 1$ Hz, 1H, $\text{CHCH}=\text{CH}_2$), 5.37 (ddd, $J = 10.2/1.5/ < 1$ Hz, 1H, $\text{CHCH}=\text{CH}_2$), 5.58 (ddt, $^3J_{\text{CH},\text{NH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{CH},\text{CH}} = 5.8$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, $\text{CHCH}=\text{CH}_2$), 6.07 (ddd, $J = 17.5/10.2$ Hz, $^3J_{\text{CH},\text{CH}} = 5.8$ Hz, 1H, $\text{CHCH}=\text{CH}_2$), 6.89 (br. s, 1H, NH), 7.29–7.45 (m, 5H, aromat. H).

b) *1-Phenyl-2-propenylamin*^[18,45,46]: 7.52 g (27.0 mmol) 2,2,2-Trichlor-*N*-(1-phenyl-2-propenyl)ethansäureamid wurden in 135 ml EtOH und 128 ml (768 mmol) 6 N NaOH gelöst. Unter Ausschluß von O_2 wurde die Mischung 2 d gerührt. Durch Zugabe von Ether wurde das gebildete Amin extrahiert. Diese Verbindung konnte nicht destilliert werden, da sie beim Erwärmen polymerisierte [deshalb wurde das rohe Amin gleich zu *N*-(1-Phenyl-2-propenyl)formamid umgesetzt]. Ausb. 3.26 g (91%), Reinheit 95% (GC). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)^[47]: $\delta = 1.70$ (s, 2H, NH_2), 4.50 (dt, $J = 6.7/1.4$ Hz, 1H, $\text{CHCH}=\text{CH}_2$), 5.10 (dt*, $J = 10.5/1.4$ Hz, 1H, $\text{CHCH}=\text{CH}_2$), 5.23 (dt*, $J = 17.5/1.4$ Hz, 1H, $\text{CHCH}=\text{CH}_2$), 6.01 (ddd, $J = 17.5/10.5/6.7$ Hz, 1H, $\text{CHCH}=\text{CH}_2$), 7.18–7.39 (m, 5H, aromat. H); * $J_{\text{allyl}} = J_{\text{geminal}}$.

c) *N*-(1-Phenyl-2-propenyl)formamid: 3.26 g (24.5 mmol) 1-Phenyl-2-propenylamin wurden analog der allgemeinen Vorschrift mit Ameisensäure-ethylester formyliert. Ausb. 3.80 g (96%), Sdp. 105°C (Ofentemp.)/0.15 Torr, Reinheit 95% (GC). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3260 \text{ cm}^{-1}$, 3240 (NH), 2740 (CHO), 1650 (Amid II), 1595 (C=C), 1520 (Amid I). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (*E*)-Isomer: $\delta = 5.22$ (dt*, $J = 17/1.3$ Hz, 1H, $\text{CHCH}=\text{CH}_2$), 5.24 (dt*, $J = 11/1.3$ Hz, 1H, $\text{CHCH}=\text{CH}_2$), 5.72 (dd, $^3J_{\text{CH},\text{NH}} = 7$ Hz, $^3J_{\text{CH},\text{CH}} = 5.5$ Hz, 1H, $\text{CHCH}=\text{CH}_2$), 5.99 (ddd, $J = 17/11/5.5$ Hz, 1H, $\text{CHCH}=\text{CH}_2$), 7.27–7.40 (m, 5H, aromat. H), 8.26 (s, 1H, CHO); (*Z*)-Isomer: $\delta = 5.12$ (dd, $^3J_{\text{CH},\text{NH}} = 7$ Hz, $^3J_{\text{CH},\text{CH}} = 5.5$ Hz, 1H, $\text{CHCH}=\text{CH}_2$), 5.28 (dt*, $J = 17/1.3$ Hz, 1H, $\text{CHCH}=\text{CH}_2$), 5.30 (dt*, $J = 11/1.3$ Hz, 1H, $\text{CHCH}=\text{CH}_2$), 6.03 (ddd, $J = 17/11/5.5$ Hz, 1H, $\text{CHCH}=\text{CH}_2$), 7.27–7.40 (m, 5H, aromat. H), 8.16 (d, $J = 12$ Hz, 1H, CHO); * $J_{\text{allyl}} = J_{\text{geminal}}$.

d) *Versuchte Synthese von 1-Phenyl-2-propenylisocyanid*^[15]: 0.50 g (3.1 mmol) *N*-(1-Phenyl-2-propenyl)formamid wurden analog der allgemeinen Vorschrift dehydriert. Ausb. 0.36 g (80%) 1-Phenyl-1-propenylisocyanid. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.06$ (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{C}=\text{CHCH}_3$), 6.32 (qt, $J = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{N},\text{H}} < 2$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CHCH}_3$), 7.28–7.46 (m, 5H, aromat. H); Laut diesen Daten handelt es sich bei der isolierten Substanz nicht um 1-Phenyl-2-propenylisocyanid, sondern um das durch Doppelbindungsisomerisierung entstandene 1-Phenyl-1-propenylisocyanid.

- [1] Aus: E. K. A. Wolber, Dissertation, Universität Freiburg, **1991**.
- [2] J. R. Pakusch, Dissertation, Universität Freiburg, **1990**.
- [3] M. Meier, Dissertation, Universität Freiburg, **1985**.
- [4] K. B. Haaf, Dissertation, Universität Freiburg, **1990**.
- [5] C. Rüchardt, M. Meier, K. B. Haaf, J. R. Pakusch, E. K. A. Wolber, B. Müller, *Angew. Chem. 1991, 103, 907*; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991, 30, 893* und dort zitierte Literatur.
- [6] M. Meier, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1987, 120**, 1.
- [7] 2-Butenylisocyanid wurde von M. Meier unter FVP-Bedingungen umgelagert. In diesem Versuch konnte ausschließlich eine 1,2-sigmatrope Umlagerung beobachtet werden; siehe Lit.^[6].
- [8] D. J. Faulkner, *Tetrahedron* **1977, 33**, 1421.
- [9] B. J. Burreson, C. Christophersen, P. J. Scheurer, *Tetrahedron* **1975, 31**, 2015.
- [10] M. T. J. Glionna, H. O. Pritchard, *Can. J. Chem.* **1979, 57**, 2482.
- [11] K. M. Maloney, B. S. Rabinovitch in: I. Ugi, *Isonitrile Chemistry*, Academic Press, New York, **1971**.
- [12] K. M. Maloney, B. S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.* **1969, 73**, 1652.
- [13] J. Segall, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **1988, 89**, 5704.
- [14] Allg. Vorschriften für Formylierungen: H. Freytag, F. Möller, G. Pieper, H. Söll, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl., **1958**, Bd. XI/2, S. 27–30.
- [15] R. Obrecht, R. Herrmann, I. Ugi, *Synthesis* **1985**, 400.
- [16] R. B. Cheikh, R. Chaabouni, A. Laurent, P. Mison, A. Nafti, *Synthesis* **1983**, 685.
- [17] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1.
- [18] L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976, 98**, 2901.
- [19] Geräte siehe: E. K. A. Wolber, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1991, 124**, 1667.
- [20] R. F. C. Brown, *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry*, 1. Aufl., Academic Press, New York, **1980**.
- [21] I. Ugi, R. Meyer, M. Lipinski, F. Bodesheim, H. Rosendahl, *Org. Synth.* **1973**, Coll. Vol. V, S. 300.
- [22] R. Leuckart, E. Bach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886, 19**, 2128.
- [23] A. W. Ingersoll, *Org. Synth.* **1950**, Coll. Vol. II, S. 503.
- [24] R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington, G. L. McMullen, *Aust. J. Chem.* **1974, 27**, 2393.
- [25] P. Strazzolini, A. G. Giumanini, S. Cauci, *Tetrahedron* **1990, 46**, 1081.
- [26] J. G. Stuart, K. M. Nicholas, *Synthesis* **1989**, 454.
- [27] N. M. Morylan, A. G. Muradyan, L. O. Esayan, S. O. Badanyan, *Arm. Khim. Zh.* **1975, 28**, 75 (*Chem. Abstr.* **1975, 83**, 9062).
- [28] A. I. Meyers, J. P. Lawson, D. R. Carver, *J. Org. Chem.* **1981, 46**, 3119.
- [29] L. S. Hegedus, M. S. Holden, J. M. McKearin, *Org. Synth.* **1984, 62**, 48.
- [30] R. Delaby, J. Lecomte, *Bull. Soc. Chim. Fr. [5]* **1937, 4**, 749.
- [31] T. Kanai, Y. Kanagawa, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1990, 55**, 3274.
- [32] E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc in: *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen* (Hrsg.: W. Fresenius, J. F. K. Huber, E. Pungor, W. Simon, T. S. West), 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1986**. „Bemerkenswert ist, daß z. B. bei Amiden die Aufspaltung am CH-Signal auftreten kann, auch wenn die NH-Protonen eine breite Absorption zeigen.“
- [33] G. F. Hennion, E. G. Teach, *J. Am. Chem. Soc.* **1953, 75**, 4295.
- [34] G. F. Hennion, C. V. DiGiovanna, *J. Org. Chem.* **1965, 30**, 2645.
- [35] J. Laduranty, F. Barbot, L. Miginac, *Can. J. Chem.* **1987, 65**, 859.
- [36] A. S. Bawdekar, G. R. Kelkar, *Tetrahedron* **1965, 21**, 1521.
- [37] G. H. Kulkarni, A. A. Arbale, *Chem. Commun.* **1988, 18**, 2147.
- [38] L. Gattermann, H. Wieland, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 43. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1982**.
- [39] R. Biela, W. Bilas, U. Ihsan, W. Pritzkow, W. Schmidt-Renner, *J. Prakt. Chem.* **1983, 325**, 893.

- [⁴⁰] U. Schöllkopf, K. W. Henneke, K. Madawinata, R. Harms, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 40.
- [⁴¹] D. Barnard, L. Bateman, *J. Chem. Soc.* **1950**, 926.
- [⁴²] J. Powell, N. James, S. J. Smith, *Synthesis* **1986**, 338.
- [⁴³] *Organikum*, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1984**.
- [⁴⁴] E. Royals, E. R. Corington, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1697.
- [⁴⁵] L. A. Clizbe, L. E. Overman, *Org. Synth.* **1988**, Coll. Vol. VI, S. 507.
- [⁴⁶] L. E. Overman, *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 218.
- [⁴⁷] G. Kresze, H. Münsterer, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3561.
- [⁴⁸] A. Bongini, G. Cardillo, M. Orena, S. Sandri, C. Tomasini, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4905.

[390/91]