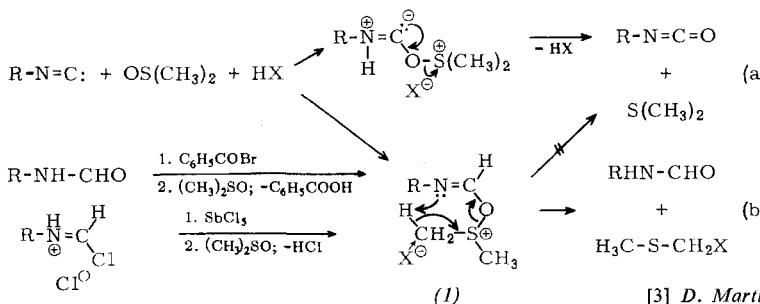


Säure-katalysierte Oxidation von Isonitrilen durch Dimethylsulfoxid

Von D. Martin und A. Weise^[*]

Reines Dimethylsulfoxid reagiert mit Isonitrilen nicht. In einer siedenden (ca. 24 Std.) Isonitril-Dimethylsulfoxid-Lösung in Chloroform entstehen Isocyanate und Dimethylsulfid, wenn 5 Mol-% Brom zugesetzt werden^[1]. Die Reaktion läuft – primär über Isonitril-dibromid – vermutlich als Kettenreaktion ab.

Wir fanden, daß die Oxidation der Isonitrile durch Dimethylsulfoxid bequemer durch Brönsted-Säuren (*p*-Toluolsulfinsäure; HCl, wasserfrei) oder Tritylperchlorat katalysiert werden kann. Bei 50 bis 80 °C und ohne Lösungsmittel ist die exotherme Reaktion bereits nach kurzer Zeit beendet. Sie liefert außer Dimethylsulfid (40–60 %)^[**] und relativ geringen Mengen Harz die Isocyanate in 50- bis 90-proz. Ausbeuten.



Diese neue Oxidationsmethode trägt zur Klärung der Frage bei, ob das Stickstoff- oder das Kohlenstoffatom der Isonitrilgruppe die größere Basizität hat. Die glatte Isocyanat-Bildung ist nur über eine primäre *N*-Protonierung der Isonitrilgruppe verständlich (Gl. a), wie sie von Hagedorn^[2] für säure-katalysierte Isonitrilreaktionen postuliert wird.

Wir haben uns an Hand von Modellversuchen^[***] überzeugt, daß die im Fall der *C*-Protonierung entstehenden *O*-Sulfonium-formimidate (I) unter vergleichbaren Bedingungen nicht in Isocyanat, Dimethylsulfid und Säure zerfallen, sondern vorwiegend wie die Addukte anderer Nitriumsalze mit Dimethylsulfoxid^[3] nach dem Schema der Pummerer-Reaktion^[4] zum Säureamid und zum α -substituierten Dimethylsulfid reagieren (Gl. b). Formamide wurden bei der Reaktion mit katalytischen Mengen Säure nicht gefunden. Die *C*-Protonierung (Gl. b) kommt etwas zum Zug, wenn man das Isonitril-Dimethylsulfoxid-Gemisch in eine äquimolare Menge wasserfreier *p*-Toluolsulfinsäure eintröpfft; aber selbst dann entstehen noch bis zu 50 % Isocyanate.

Beispiele: In einer Destillationsapparatur wird eine Mischung aus 50 mmol Isonitril und 55 mmol DMSO mit 5 mmol *p*-Toluolsulfinsäure (oder 1 mmol Tritylperchlorat) versetzt. Durch gelegentliches Kühlen und zweimalige Zugabe von etwas Säure hält man bei 50–80 °C, wobei Dimethylsulfid abdestilliert, und fraktioniert nach Verschwinden des Isonitrilgeruches (nach etwa 30 min) im Wasserstrahlvakuum:

R	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$ Ausb. (%)	Isocyanat	
		Ausb. (%)	(K_p)
<i>n</i> - C_4H_9	55	85	(115–120 °C)
<i>c</i> - C_6H_{11}	46	92	(62–68 °C/15 Torr)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	49	90	(88–91 °C/12 Torr)
$\text{p-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$	64	52	(75–78 °C/15 Torr)

Im Verhalten der Isonitrile gegen Alkylierungs- und Acylierungsmittel in Dimethylsulfoxid deutet sich an, daß nur „harte“^[5] Elektrophile zum *N*-Angriff neigen.

Eingegangen am 4. November 1966 [Z 382]

[*] Dr. habil. D. Martin und Dipl.-Chem. A. Weise
Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der
Wissenschaften zu Berlin
X 1199 Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee

[**] Seine vollständige Isolierung ist durch die große Flüchtigkeit ($\text{K}_p = 37$ –40 °C) erschwert.

[1] H. W. Johnson jr. u. P. H. Daughhetee jr., J. org. Chemistry 29, 246 (1964).

[2] I. Hagedorn, U. Eholzer u. H. D. Winkelmann, Angew. Chem. 76, 583 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 647 (1964); I. Hagedorn u. U. Eholzer, Chem. Ber. 98, 936 (1965).

[***] Aus *N*-Cyclohexylformamid, Benzoylbromid und DMSO stellten wir (I) mit $\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$, $\text{X} = \text{Br}$, aus *N*-Cyclohexylformonitrilium-hexachloroantimonat und DMSO (I) mit $\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$, $\text{X} = \text{SbCl}_6$, her.

[3] D. Martin u. A. Weise, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[4] F. G. Bordwell u. B. M. Pitt, J. Amer. chem. Soc. 77, 572 (1955).

[5] R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963).

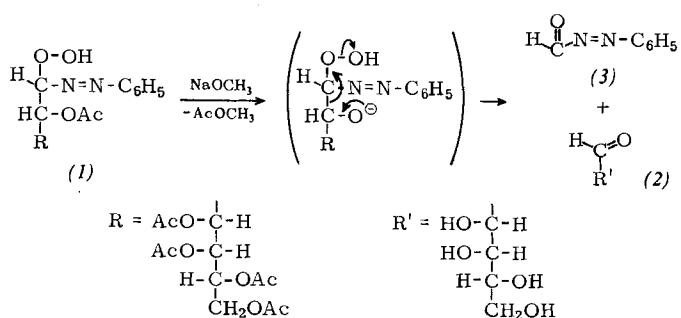
Bildung und Abbau der von Zuckern abgeleiteten 1-Phenylazo-1-hydroperoxide

Von Manfred Schulz und L. Somogyi^[*]

Durch Sauerstoffeinwirkung auf Phenylhydrazone mit einer $-\text{NH}$ -Gruppierung entstehen geminal phenylazo-substituierte organische Hydroperoxide^[1–5]. Wir haben diese Reaktion auf nichtacetylierte und acetylierte acyclische Zucker-phenylhydrazone übertragen.

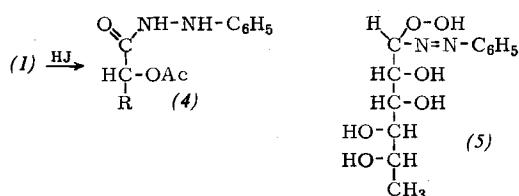
Beispielsweise erhält man durch Einleiten von Sauerstoff in eine benzolische Lösung des Penta-*O*-acetyl- D -galaktose-phenylhydrazons (2 Std. bei Raumtemp.) das D -galakto-2,3,4,5,6-Pentaacetoxy-1-phenylazo-hexylhydroperoxid (I) mit 80-proz. Ausbeute [$\text{Fp} = 117$ –120 °C (Zers.); aus Benzol/Petroläther; $[\alpha]_D^{25} = -30,8^\circ$ ($c = 1$, in Benzol)]. Verbindung (I) kristallisiert nach Versetzen der Reaktionslösung mit Petroläther rasch aus. Die Struktur ergibt sich durch Elementaranalyse und durch Bestimmung des aktiven Sauerstoffs (jodometrisch) sowie durch die folgenden UV-Daten (in Äthanol): 217 $\text{m}\mu$, $\epsilon = 11180$; 275 $\text{m}\mu$, $\epsilon = 11150$; 412 $\text{m}\mu$, $\epsilon = 153$.

Die in (I) vorhandene Atomanordnung $-\text{O}-\text{C}(\text{OAc})-\text{C}(\text{OAc})-\text{O}-$ erwies sich, wie in Peroxy-glykosiden^[6], als fragmentierbares System. Beim Behandeln mit n/100 methanolischer NaOCH_3 -Lösung bei Raumtemperatur zerfällt (I) in wenigen Std. u.a. in den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Zucker (D -Lyxose) (2), der in 60-proz. Ausbeute isoliert werden konnte. (Papier-chromatographisch identifiziert durch Vergleich mit authentischer D -Lyxose.) Weiteres Bruchstück der Fragmentierung sollte das *N*-Formyl-*N*'-phenyldiimin (3) sein, dessen Ver-



seifungsprodukte, Ameisensäuremethylester (identifiziert durch Gaschromatographie) und Phenylidiimin (UV-Spektrum in $2 \cdot 10^{-3}$ M methanol. NaOCH_3 -Lösung: $\lambda_{\text{max}} = 213 \text{ m}\mu, \epsilon \approx 8000$; $273 \text{ m}\mu, \epsilon \approx 6700$; $401 \text{ m}\mu, \epsilon \approx 58$ [7]), nachgewiesen wurden.

(1) gibt durch Reduktion mit Zink/Essigsäure wieder das ursprüngliche Hydrazon, mit NaJ /Essigsäure das Penta-*O*-acetyl-d-galaktosäurephenylhydrazid (4) [8] (Ausb. 90%).



Aus dem L-Rhamnosephenylhydrazon bildet sich mit Sauerstoff (in Aceton; Raumtemp.; 19 Std.) das L-manno-2,3,4,5-Tetrahydroxy-1-phenylazo-hexylhydroperoxid (5) [Ausb. 60%, $\text{Fp} = 110\text{--}118^\circ\text{C}$ (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = -71,0^\circ$ ($c = 1$ in Methanol)]. UV-Spektrum (in Dioxan): $\lambda_{\text{max}} = 240 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 7000$); $272 \text{ m}\mu, \epsilon = 7440$; $400 \text{ m}\mu, \epsilon = 92,6$. (5) fragmentiert nach dem gleichen Mechanismus wie (1) zu 5-Desoxy-L-arabinose [identifiziert durch papierchromatographischen Vergleich mit authentischer 5-Desoxy-L-arabinose].

Weiterhin wurden D-Glucose und D-Xylose eingesetzt.

Eingegangen am 21. November 1966 [Z 383]

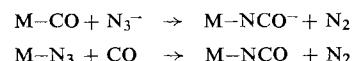
- [*] Dr. M. Schulz
 Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
 X 1199 Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee
 Dr. L. Somogyi
 Institut für Organische Chemie der Universität Debrecen (Ungarn)
- [1] M. Busch u. W. Dietz, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 3277 (1914).
 [2] R. Criegee u. G. Lohaus, Chem. Ber. 84, 219 (1951).
 [3] K. H. Pausacker, J. chem. Soc. (London) 1950, 3478.
 [4] H. C. Yao u. P. Resnick, J. org. Chemistry 30, 2832 (1965).
 [5] A. J. Bellamy u. R. D. Guthrie, J. chem. Soc. (London) 1965, 2788.
 [6] M. Schulz u. H. Boeden, Tetrahedron Letters 1966, 2843; M. Schulz, H. Boeden u. P. Berlin, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
 [7] E. M. Kosower u. P. C. Huang, J. Amer. chem. Soc. 87, 4645 (1965).
 [8] M. L. Wolfrom, R. L. Brown u. E. F. Evans, J. Amer. chem. Soc. 65, 1021 (1943).

Reaktionsweisen von Azido-Metall-Komplexen

Von W. Beck und W. P. Fehlhammer^[*]

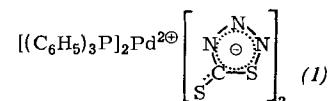
Metallcarbonyle, z.B. $\text{W}(\text{CO})_6$, können mit dem Azid-Ion zu Isocyanat-Komplexen reagieren^[1].

Wir fanden, daß Isocyanate auch bei der Umsetzung von Azido-Metall-Komplexen mit freiem Kohlenmonoxid entstehen. So wird bereits beim Einleiten von CO in die Chloro-



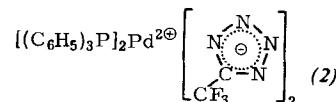
form-Lösung (bei 20°C) aus Diazido-bis(triphenylphosphin)-palladium(II), $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ^[2], quantitativ der Isocyanat-Komplex $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ erhalten. Die hellgelbe Verbindung (Zers.-P. = 216°C ; $\nu_{\text{as}}(\text{NCO}) = 2218$, $\nu_{\text{s}}(\text{NCO}) = 1347 \text{ cm}^{-1}$, fest in Nujol) ist auch direkt aus $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NCO})_4]$ und Triphenylphosphin in Äthanol/Wasser zugänglich^[3]. Bei der Platin(II)-Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ ^[2] ist zur vollständigen Umsetzung zum Isocyanat-Komplex $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ ($\nu_{\text{as}}(\text{NCO}) = 2234 \text{ cm}^{-1}$) CO-Überdruck (200 atm, 20°C) nötig. Nach dem Einpressen von CO (200 atm, 20°C) in eine wäßrige Lösung von Natriumazid läßt sich dagegen kein Cyanat nachweisen. Die Reaktion $\text{N}_3 \rightarrow \text{NCO}^-$ gelingt jedoch bei Zusatz von Pd(II)-nitrat (1,5 g NaN_3 , 0,1 g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, in Wasser), wobei Pd(II) zum Palladiummetall reduziert wird.

Läßt man Schwefelkohlenstoff im Überschuß mehrere Tage (bei 20°C) auf festes $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ einwirken, so wird CS_2 an die Azidgruppe addiert und der Komplex (1) gebildet.



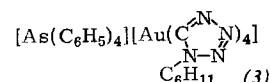
Die hellgelbe Substanz (Zers.-P. = $119\text{--}120^\circ\text{C}$) wurde auch aus Pd(II)-nitrat, $\text{Na}[\text{CS}_2\text{N}_3]$ („Azidodithiocarbonat“)^[4] und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in Äthanol/Wasser dargestellt. Die charakteristischen IR-Absorptionen des komplexbundenen 1,2,3,4-Thatriazol-5-thiolat-Ions liegen bei $1295(\text{m})$, $1223(\text{st})$, $1067(\text{st})$, $1020(\text{m})$, $932(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ (fest in KBr). Das in CHCl_3 -Lösung (bei 20°C) aus (1) entstehende Zersetzungprodukt zeigt eine intensive IR-Bande bei 2095 cm^{-1} , die auf einen Isothiocyanat-Komplex schließen läßt.

Ebenfalls unter Bildung eines Fünfrings – entsprechend den 1,3-dipolaren Cycloadditionen organischer Azide^[5] – verläuft die Reaktion von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit Trifluoracetonitril in CH_2Cl_2 (1 atm), 0°C , Reaktionsdauer 1 Std.). Der gebildete schwachgelbe Tetrazolat-Komplex (2) mit $\text{Pd}-\text{N}$ -Bindung



(Zers.-P. = 258°C) ist in CH_2Cl_2 schwer löslich und zeigt im IR-Spektrum (fest in KBr) die Banden des 5-Trifluormethyltetrazolat-Anions^[6]: $1507(\text{st})$, $\nu(\text{C}-\text{CF}_3)$; $1242(\text{st})$, $1191(\text{st})$, $1182(\text{m})$, $1168(\text{st})$, $1156(\text{st})$, $1143(\text{st})$, $\nu(\text{CF}_3)$; $746(\text{st})$, $\delta(\text{CF}_3)$; $1401(\text{sw})$, $1312(\text{sw})$, $1040(\text{st})$, $1024(\text{st})$ (Ringskelettschwingungen).

Ein Tetrazolat-Komplex – möglicherweise mit Metall-C-Bindung – entsteht auch durch Umsetzung von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ ^[2] mit Cyclohexylisonitril (Molverh. 1:4,5) in CH_2Cl_2 (20°C , Reaktionsdauer ca. $1/2$ Std.). Bei Zugabe von Petroläther werden farblose glänzende Blättchen von Tetraphenylarsonium-tetrakis(cyclohexyltetrazolato)aurat(III) (3)



erhalten [Fp = 184°C (Zers.)]. Das ^1H -NMR-Spektrum (in DCCl_3) zeigt drei Signale (Intensitätsverh. 5:1:10), die den 20 Phenylprotonen ($\tau = 2,4$), sowie den vier tertiären H-Atomen ($\tau = 5,2$) und den 40 Methylenprotonen ($\tau = 8,3$) der Cyclohexylringe zugeordnet werden können. Im IR-Spektrum (fest in Nujol) treten – mit Ausnahme der νCH -Schwingung des Tetrazols – die für 1-Cyclohexyltetrazol^[7] charakteristischen Banden auf.

Die rote Lösung von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ in Tetrahydrofuran wird am Tageslicht rasch farblos, wobei ein intramolekularer Redoxvorgang abläuft: