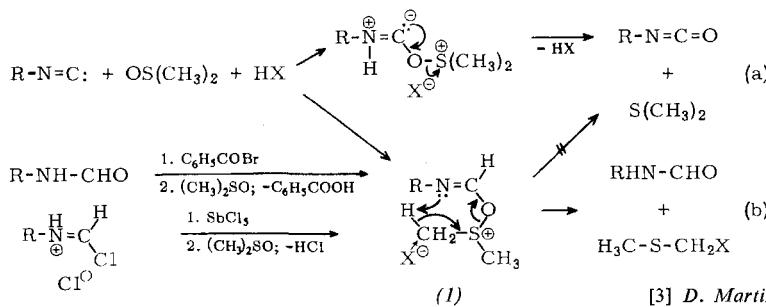


## Säure-katalysierte Oxidation von Isonitrilen durch Dimethylsulfoxid

Von D. Martin und A. Weise<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>. 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 %)<sup>[\*\*]</sup> 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<sup>[2]</sup> für säure-katalysierte Isonitrilreaktionen postuliert wird.

Wir haben uns an Hand von Modellversuchen<sup>[\*\*\*]</sup> überzeugt, daß die im Fall der *C*-Protonierung entstehenden *O*-Sulfonium-formimidate (1) unter vergleichbaren Bedingungen nicht in Isocyanat, Dimethylsulfid und Säure zerfallen, sondern vorwiegend wie die Addukte anderer Nitriumsalze mit Dimethylsulfoxid<sup>[3]</sup> nach dem Schema der Pummerer-Reaktion<sup>[4]</sup> zum Säureamid und zum  $\alpha$ -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 einträgt; 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  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S<br>Ausb. (%) | Isocyanat |                    |
|--|--|-----------|--------------------|
|  |  | Ausb. (%) | (K <sub>p</sub> )  |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                  | 55   | 85        | (115–120 °C)       |
| c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                 | 46   | 92        | (62–68 °C/15 Torr) |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub>   | 49   | 90        | (88–91 °C/12 Torr) |
| p-H <sub>3</sub> C—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 64   | 52        | (75–78 °C/15 Torr) |

Im Verhalten der Isonitrile gegen Alkylierungs- und Acylierungsmittel in Dimethylsulfoxid deutet sich an, daß nur „harte“<sup>[5]</sup> 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 (K<sub>p</sub> = 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 (1) mit R = c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, X = Br, aus *N*-Cyclohexylformonitrilium-hexachloroantimonat und DMSO (1) mit R = c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, X = SbCl<sub>6</sub>, 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<sup>[\*]</sup>

Durch Sauerstoffeinwirkung auf Phenylhydrazone mit einer —NH-Gruppierung entstehen geminal phenylazo-substituierte organische Hydroperoxide<sup>[1–5]</sup>. 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 (1) mit 80-proz. Ausbeute [Fp = 117–120 °C (Zers.); aus Benzol/Petroläther;  $[\alpha]_D^{25} = -30,8^\circ$  (c = 1, in Benzol)]. Verbindung (1) 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 m $\mu$ ,  $\epsilon = 11180$ ; 275 m $\mu$ ,  $\epsilon = 11150$ ; 412 m $\mu$ ,  $\epsilon = 153$ .

Die in (1) vorhandene Atomanordnung —O—C—C—O— erwies sich, wie in Peroxy-glykosiden<sup>[6]</sup>, als fragmentierbares System. Beim Behandeln mit 1/100 methanolischer NaOCH<sub>3</sub>-Lösung bei Raumtemperatur zerfällt (1) 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-