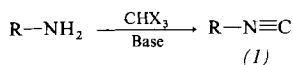


Phasenübergangs-Katalyse bei der Hofmannschen Carbylamin-Reaktion^[**]

Von William P. Weber, George W. Gokel und Ivar K. Ugi^[*]

Die Hofmannsche Carbylamin-Reaktion^[1], eine der beiden klassischen Darstellungsmethoden für Isocyanide (1)^[1-3], erfreute sich bislang infolge geringer und nicht immer reproduzierbarer Ausbeuten nur mäßiger Beliebtheit.



Zwar sind öfters experimentelle Varianten vorgeschlagen worden, welche die Methode aber nicht grundlegend verbesserten^[3]. In einem Falle wurden recht hohe Ausbeuten angegeben^[4]; diese erwiesen sich indes nicht als reproduzierbar^[5].

Wir berichten hier über eine Ausführungsform der Carbylamin-Reaktion, bei der von der Phasenübergangs-katalysierten^[6] Erzeugung von Dichlor- bzw. Dibromcarben aus Chloroform bzw. Bromoform mit ca. 50-proz. wäßriger Natronlauge Gebrauch gemacht wird. Dieses Verfahren zur direkten einstufigen Umwandlung primärer Amine in Isocyanide liefert reproduzierbar gute Ausbeuten und ist bequem auszuführen. Methyl- und Äthylisocyanid können direkt aus käuflichen wäßrigen Amin-Lösungen erhalten werden.

In vergleichbaren Fällen liefert die vorliegende Methode etwas niedrigere Gesamtausbeuten als die Phosgen-Methode^[7], die bisherige Methode der Wahl. Da die zweiphasige Carbylamin-Reaktion aber einstufig verläuft, ist sie in vielen Fällen der zweistufigen Phosgen-Methode vorzuziehen.

Es wurden zwei Arbeitsvorschriften entwickelt: Vorschrift A für niedrigsiedende und Vorschrift B für schwerflüchtige Isocyanide. Bei Vorschrift A wird wäßrige Amin-Lösung mit festem Natriumhydroxid versetzt und mit Bromoform – überschüssiges Chloroform wäre nur schwierig zu entfernen – in Gegenwart von Benzyl-triäthylammoniumchlorid

Tabelle 1. Darstellung von Isocyaniden mit der zweiphasigen Carbylamin-Reaktion.

Isocyanid	Ausb. (%) [a]	Vorschrift
Methyl	24	A
Methyl	50	B [b]
Äthyl	47	A
n-Butyl	60	B
n-Dodecyl	41	B
Cyclohexyl	48	B
tert.-Butyl	50	B [10]
Phenyl	57	B
α-Naphthyl	20	B
Benzyl	40	B

[a] Bezogen auf Bromoform oder Chloroform.

[b] Verunreinigt durch etwas Chloroform.

[*] Prof. Dr. W. P. Weber, Dr. G. W. Gokel und Prof. Dr. I. K. Ugi [***]
Department of Chemistry, University of Southern California
Los Angeles, California 90007 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise durch den Caltech President's Fund und den NASA Contract NAS 7-100 sowie durch den Biomedical Sciences Support Grant FR-07012-04 unterstützt.

[***] Neue Adresse: Laboratorium für Organische Chemie der Technischen Universität, 8 München 2, Arcisstraße 21

umgesetzt, während bei Vorschrift B mit 50-proz. wäßriger Natronlauge, Chloroform und Methylenchlorid gearbeitet wird. Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt. *Vorsicht:* Wegen möglicher CO-Entwicklung wird die Benutzung eines Abzugs empfohlen.

Arbeitsvorschrift A^[8]:

Ein mit Tieftemperatur-Rückflußkühler (Aceton-Trockeneis) und Rührer versehener 500-ml-Kolben wird mit 40 ml 33-proz. wäßriger Äthylamin-Lösung, 12 ml Wasser, 0,6 g Benzyl-triäthylammoniumchlorid, 35 g festem Natriumhydroxid und 50,3 g (0,2 mol) Bromoform beschickt. Man läßt über Nacht bei ca. 20°C rühren und destilliert anschließend. Das Destillat wird über festem Kaliumhydroxid getrocknet und nochmals destilliert. Man erhält 5,2 g Äthylisocyanid (47%, bez. auf Bromoform), Kp = 65°C.

Arbeitsvorschrift B:

18,6 g (0,2 mol) Anilin, 16 ml (0,2 mol) Chloroform, 60 ml 50-proz. wäßrige Natronlauge, 0,5 g Benzyl-triäthylammoniumchlorid und 50 ml Methylenchlorid werden ohne Kühlung gerührt. Nach ca. 10 min beginnt die Mischung zu sieden (Rückfluß). Etwa eine Stunde nach Beendigung der exothermen Reaktion wird der Ansatz mit 200 ml Wasser verdünnt^[9], die organische Phase abgetrennt, mit Wasser und Kochsalz-Lösung gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und destilliert. Man erhält 11,7 g Phenylisocyanid (57%), Kp = 52–53°C/12 Torr.

Eingegangen am 27. März 1972 [Z 629]

[1] A. W. Hofmann, C. R. Acad. Sci. Paris 65, 484 (1867); Liebigs Ann. Chem. 144, 114 (1867); 146, 107 (1868); Ann. Chim. (Paris) [4], 17, 210 (1869); Chem. Ber. 3, 766 (1870).

[2] A. Gautier, Liebigs Ann. Chem. 142, 289 (1867).

[3] Siehe P. Hoffmann, G. Gokel, D. Marquarding u. I. Ugi in I. Ugi: Isonitrile Chemistry. Academic Press, New York 1971, S. 9.

[4] L. Malatesta, Gazz. Chim. Ital. 77, 238 (1947).

[5] R. H. Baker u. D. Stanonis, J. Amer. Chem. Soc. 73, 699 (1951).

[6] M. Makosza u. M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659; C. M. Starks, J. Amer. Chem. Soc. 93, 195 (1971).

[7] I. Ugi, U. Eholzer, H. Knupfer u. K. Offermann, Angew. Chem. 77, 492 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 472 (1965).

[8] 25 ml o-Dichlorbenzol können als Cosolvens zugesetzt werden.

[9] Überschüssiges Amin kann durch Waschen mit Phosphat-Puffer (pH = 4–5) entfernt werden.

[10] Im Falle von tert.-Butylamin werden 0,4 mol Amin mit 0,2 mol Chloroform umgesetzt.

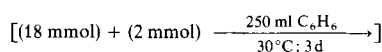
Nonacarbonyl-aluminio-trikobalt – Darstellung und spektroskopische Befunde^[**]

Von Karl E. Schwarzahns und Hans Steiger^[*]

AlCo₃(CO)₉, ein Metallcluster mit Aluminium-Kobalt-Bindungen, wurde durch Umsetzung von sublimiertem Aluminiumtrichlorid mit einem Überschuß von Natrium-tetracarbonylcobaltat(-I) in getrocknetem Benzol unter Inertgas (N₂) erhalten.

[*] Doz. Dr. K. E. Schwarzahns und H. Steiger
Anorganisch-chemisches Laboratorium der
Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Die kristalline Verbindung (Ausbeute, bezogen auf AlCl_3 , 25–30%) ist tiefrot, feuchtigkeitsempfindlich und thermisch nicht sehr stabil, jedoch bei Raumtemperatur im Vakuum (0.1 Torr) sublimierbar. Ihre Zusammensetzung wurde durch Elementaranalyse, IR- und Massenspektrum bestätigt.

Im Massenspektrum (50 eV) treten neben dem Molekül-Ion ($I_{\text{rel}}=5.4$) die folgenden charakteristischen Fragmente auf: $\text{AlCo}_3(\text{CO})_8^+$ (16.3), $\text{AlCo}_3(\text{CO})_7^+$ (5.2), $\text{AlCo}_3(\text{CO})_6^+$ (3.6), $\text{AlCo}_3(\text{CO})_5^+$ (18.2), $\text{AlCo}_3(\text{CO})_4^+$ (34.6), $\text{AlCo}_3(\text{CO})_3^+$ (18.3), $\text{AlCo}_3(\text{CO})_2^+$ (18.2), $\text{AlCo}_3(\text{CO})^+$ (14.5), AlCo_3^+ (31.1), $\text{Co}_2(\text{CO})_3^+$ (20), $\text{Co}(\text{CO})_3^+$ (14.4), CoCO^+ (3.7), Co^+ (100). Beachtenswert ist die vergleichsweise hohe Intensität des AlCo_3^+ -Fragments. Das IR-Spektrum ist im ν_{CO} -Bereich in Lage, Anzahl und Intensität der Banden dem entsprechenden Spektrum von Dodekacarbonyl-tetrakobalt^[1] weitgehend vergleichbar:

$\text{AlCo}_3(\text{CO})_9$, ν_{CO} in Benzol: 2100 (s), 2066 (m), 2053 (st), 2032 (m), 1893 (s), 1858 (m–st) cm^{-1} ; – $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, ν_{CO} in n-Hexan: 2104 (s), 2063 (m–st), 2054 (st), 2037 (s), 2027 (s), 1898 (s), 1867 (m) cm^{-1} .

Aus den IR-Spektren geht hervor, daß der Aufbau des Metallgerüsts in beiden Clustern ähnlich ist. Es wird daher für $\text{AlCo}_3(\text{CO})_9$ eine Struktur vorgeschlagen, die sich von der des $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, für das mehrere Röntgen-Strukturuntersuchungen vorliegen^[2–4], dadurch unterscheidet, daß diejenige $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppierung im $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, die nicht über CO-Brücken mit den drei restlichen Co-Atomen im Molekül verbunden ist, entsprechend Abbildung 1 durch das Al-Ion ersetzt ist. Die Übereinstimmung der IR-Spektren deutet darauf hin, daß $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ auch in Lösung in dieser Struktur existiert, was gegen einen Strukturvorschlag für diese Verbindung, der anhand IR-spektroskopischer Befunde gemacht wurde^[5], spricht.

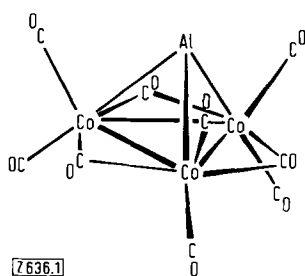


Abb. 1. Strukturvorschlag für $\text{AlCo}_3(\text{CO})_9$.

Nach dem hier beschriebenen Reaktionsschema wurden ferner Metallcluster folgender Zusammensetzung erhalten: $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCo}_2(\text{CO})_8$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}_2\text{Co}_2(\text{CO})_5$.

Eingegangen am 3. März 1972 [Z 636]

[1] G. Bor, Spectrochim. Acta 19, 1209 (1963).

[2] P. Corradini, J. Chem. Phys. 31, 1676 (1959).

[3] L. F. Dahl u. C. H. Wei, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1821 (1966).

[4] C. H. Wei, Inorg. Chem. 8, 2384 (1969).

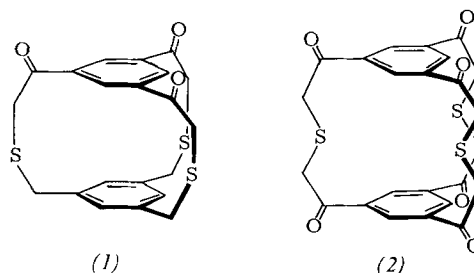
[5] D. L. Smith, J. Phys. Chem. 42, 1460 (1965).

Cyclophane mit Hohlraum^{[1][**]}

Von Fritz Vögtle und Rainer G. Lichtenhaler^[*]

Wir berichten über die gezielte Synthese eines neuen heterocyclischen Systems, in dem zwei annähernd parallele Benzolringe gemeinsam mit drei Brücken einen Hohlraum bilden.

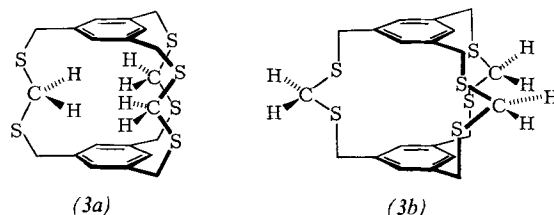
Nach einem in der Metacyclophan-Reihe optimierten Verfahren^[2] setzten wir unter Anwendung des Verdünnungsprinzips 1,3,5-Tris(bromacetyl)benzol mit 1,3,5-Tris(mercaptomethyl)benzol bzw. mit Natriumsulfid ($\times 9 \text{H}_2\text{O}$) in tert. Butanol als Lösungsmittel um, wobei das [4.4.4](1,3,5)-Cyclophan (1) [$\text{Fp} > 360^\circ\text{C}$, Zers.; aus $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$] bzw. das [5.5.5](1,3,5)Cyclophan (2)^[3] [$\text{Fp} > 360^\circ\text{C}$, Dunkel-färbung; aus $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$] in kristalliner Form mit 10- bzw. 0.16-proz., gut reproduzierbarer Ausbeute anfielen.



Die Molekulargewichte beider Cyclophane und das Vorhandensein dreier Schwefelatome wurden zunächst massenspektrometrisch bestätigt. Das in größerer Menge erhältliche (1) ergab eine korrekte CHS-Elementaranalyse. Die S-Bestimmung von (2) wurde durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum ergänzt.

Beweisend für die Konstitutionen (1) und (2) sind die ^1H -NMR-Absorptionen [$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$]: (1) zeigt neben zwei Singulets gleicher Intensität für die aromatischen Protonen ($\tau=2.0$ und 3.2 ppm) erwartungsgemäß zwei gleich intensive Singulets für die Methylenprotonen ($\tau=6.0$ und 6.2 ppm). Die Protonenresonanz von (2) besteht lediglich aus zwei Singulets bei $\tau=1.7$ (6 arom. Protonen) und 6.0 ppm (12CH_2 -Protonen). Es ist bemerkenswert, daß das letztgenannte Signal gegenüber dem entsprechenden einer nichtcyclischen Vergleichsverbindung (Diphenacylsulfid) nicht verschoben ist.

Diese Protonenresonanz-Befunde sind im Einklang mit Molekülmodell-Betrachtungen, die zeigen, daß in beiden Ringsystemen weitgehend ungehinderte Rotationsbewegungen innerhalb der Brücken möglich sind. Allerdings kann nur in (2) der Hohlraum durch Annäherung der bei-



[*] Prof. Dr. F. Vögtle und Dipl.-Chem. R. G. Lichtenhaler
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.