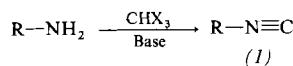


Phasenübergangs-Katalyse bei der Hofmannschen Carbylamin-Reaktion^[**]

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

Die Hofmannsche Carbylamin-Reaktion^[1], eine der beiden klassischen Darstellungsmethoden für Isocyanide (*I*)^[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 röhren und destilliert anschließend. Das Destillat wird über festem Kaliumhydroxid getrocknet und nochmals destilliert. Man erhält 5.2 g Äthylisocyanid (47%, bez. auf Bromoform), $K_p = 65^\circ\text{C}$.

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 K_2CO_3 getrocknet und destilliert. Man erhält 11.7 g Phenylisocyanid (57%), $K_p = 52-53^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$.

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. Schwarzhans und Hans Steiger^[*]

$\text{AlCo}_3(\text{CO})_9$, ein Metallcluster mit Aluminium-Kobalt-Bindungen, wurde durch Umsetzung von sublimiertem Aluminiumtrichlorid mit einem Überschuß von Natrium-tetracarbonylcobaltat(-1) in getrocknetem Benzol unter Inertgas (N_2) erhalten.

[*] Doz. Dr. K. E. Schwarzhans 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.