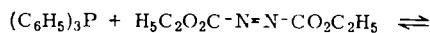


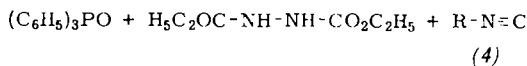
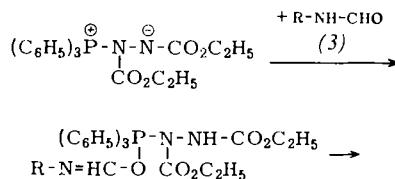
Bildung von Isocyaniden bei der Umsetzung von N-monosubstituierten Formamiden mit Phosphanen und Azodicarbonsäure-Derivaten

Von Barbro Beijer, Ernst von Hinrichs und Ivar Ugi^[*]

Der für die Reaktion von Phthalimid mit Alkoholen, Triphenylphosphan (1) und Azodicarbonsäure-diäthylester (2) vorgeschlagene^[1] Mechanismus veranlaßte uns zu untersuchen, ob sich die Kombination aus (1) und (2) zur Wasserabspaltung aus N-monosubstituierten Formamiden (3) und damit zur Synthese von Isocyaniden (4) eignet.



(1) (2)



Eine solche Isocyanid-Synthese hätte gegenüber allen anderen^[2] den Vorteil, ohne Zusatz von Basen zu verlaufen, was im Falle mancher in Gegenwart von Basen racemisierender oder sich zersetzender Isocyanide^[2] von Interesse wäre. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse derartiger, Umsetzungen zusammengefaßt.

Die Ausbeuten sind bei Verwendung von (2) und von Azodicarbonsäure-dimethylester etwa gleich, während *N*-

[*] cand. chem. B. Beijer [**], Dipl.-Chem. E. v. Hinrichs und Prof. Dr. I. Ugi
Laboratorium für Organische Chemie der Technischen Universität 8 München, Arcisstraße 21

[**] Ständige Anschrift: Institutionen für organisk Kemi, Chalmers Tekniska Högskola och Göteborgs Universitet, Göteborg (Schweden)

Tabelle 1. Isocyanid-Darstellung aus *N*-monosubstituierten Formamiden (3) mit (1) und (2).

(4), R =	Ausb. (%)
Methyl	0
t-Butyl	0
Cyclohexyl	39
Phenyl	38
Benzyl	25
p-Nitrophenyl	0
2,6-Dimethylphenyl	53
2,4,6-Trimethylphenyl	58
-CH ₂ -CO ₂ CH ₃	0
-CH(CH ₃) ₂ -CO ₂ CH ₃	0
-CH[CH(CH ₃) ₂]-CO ₂ CH ₃	0

Phenyl-azodicarbonsäureimid um etwa 10% geringere Ausbeuten ergibt. Ersetzt man (1) bei der Synthese von Cyclohexyl-isocyanid durch Tri-n-butyl-phosphan, so beträgt die Ausbeute 30%, während bei Verwendung von Trimethylphosphit, Hexamethyl-phosphorigsäure-triamid oder von 2-Methoxy-3-methyl-1,3,2-oxazaphospholidin^[3] kein Isocyanid gebildet wird.

Beispiel:

524 mg (2 mmol) Triphenylphosphan (1) werden in 5 ml wasserfreiem THF unter N₂ gelöst und bei 20°C mit 174 mg (2 mmol) Azodicarbonsäure-diäthylester (2) in 5 ml wasserfreiem THF unter N₂ versetzt. Anschließend gibt man 254 mg (2 mmol) *N*-Cyclohexyl-formamid (3), R = c-C₆H₁₁, in 2 ml wasserfreiem THF zu. Nach 12 Std. Stehen bei 20°C wird aufgearbeitet. Ausbeute an (4), R = c-C₆H₁₁: 85 mg (39%). Setzt man (1) und (2) in hundertprozentigem Überschuß ein, so beträgt die Ausbeute 70%.

Eingegangen am 7. August 1972 [Z 700]

[1] O. Mitsunobu, M. Wada u. T. Sano, J. Amer. Chem. Soc. 94, 679 (1972).

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

[3] T. Mukayama u. Y. Kodaira, Bull. Chem. Soc. (Japan) 39, 1297 (1966).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Silicium als Carbanion-Substituent in Yliden

Von Hubert Schmidbaur^[*]

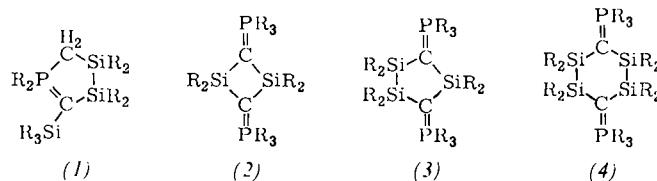
Aus zahlreichen Arbeiten der letzten Jahre^[1] geht hervor, daß Siliciumatome als Carbanion-Substituenten eine Ylidfunktion ganz erheblich zu stabilisieren vermögen. Die Konsequenz ist eine stark verminderte Basizität oder Nucleophilic silylierter Ylide. Untersuchungen an Silyl-

Yliden des Phosphors, Arsens und Schwefels mit verschiedensten Liganden am Siliciumatom haben gezeigt, daß dieser „Silicium-Effekt“ in den Eigenschaften des Siliciums selbst begründet ist und nicht nur durch induktive, mesomere oder sterische Einflüsse der Liganden hervorgerufen wird.

Als Erklärung bieten sich Vorstellungen im Sinne einer d-Orbital-π-Wechselwirkung oder einer veränderten Ladungsverteilung im σ-Gerüst an. Photoelektronen-Spektren und massenspektroskopische Bestimmung der Ionisierungspotentiale^[2] gestatten keine zweifelsfreie Unterscheidung, da die Daten der freien Ylide und ihrer Silyl-Derivate kaum Abstufungen erkennen lassen.

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

Eine Erweiterung der Substituenten zu *Disilanyl*-Gruppen, die potentiell eine (d-d) π -Wechselwirkung erlauben würden, führt zu keiner wesentlichen zusätzlichen Stabilisierung. Es treten im Gegenteil erhebliche sterische Hindernisse auf, die sich bei Synthesen stark hemmend auswirken. Neben offenkettigen Mono- und Disilanyl-Yilden wurden in diesem Zusammenhang vor allem die cyclischen Ylide (1) bis (4) untersucht, bei denen die sterischen



Faktoren wieder weitgehend eliminiert sind. Sie zeichnen sich durch überraschend hohe Bildungstendenz und Stabilität aus.

Unter den Reaktionen der Silyl-Ylide sind *Um-* und *Entsilylierungsprozesse* von besonderer Bedeutung. Erstere gestatten die einfache Einführung anderer, auch funktioneller Substituenten, wie etwa der SiCl_3^- , SiHCl_2^- ,

$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2^-$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3^-$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3^-$, PCl_2^- oder der $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe. Die *Entsilylierung* führt zu salzfreien reinen Yilden, die auf anderem Weg oft nicht oder nur schwer zugänglich sind. Die *in-situ*-Addition von Agentien wie HF, CH_3OH oder CH_3SH im Anschluß an die Entsilylierung erlaubte erstmalig die Synthese meist pentakoordinierter Tetraorganofluor-, -alkoxy- bzw. -mercapto-phosphorane (R_4PF , R_4POR , R_4PSR). Mit überschüssigem Reagens erhält man Produkte des Typs $\text{R}_4\text{PF}\cdot\text{HIF}$, $\text{R}_4\text{POR}\cdot\text{R}'\text{OH}$ etc., in denen die Anionen starke Wasserstoffbrücken enthalten^[3].

[GDCh-Ortsverband München, am 9. Mai 1972] [VB 345]

[1] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967); 101, 595, 604, 3556, 3545 (1968); H. Schmidbaur u. W. Malisch, ibid. 102, 83 (1969); 103, 97, 3007, 3448 (1970); 104, 150 (1971); H. Schmidbaur u. G. Kammel, ibid. 104, 3252 (1971); H. Schmidbaur u. W. Kapp, ibid. 105, 1203 (1972); H. Schmidbaur, H. Stühler u. W. Vornberger, ibid. 105, 1084 (1972).

[2] Unveröffentlichte Untersuchungen gemeinsam mit H. Bock u. S. Elbel, Frankfurt.

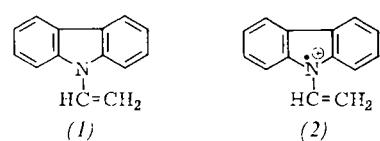
[3] H. Schmidbaur u. H. Stühler, Angew. Chem. 84, 166 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 145 (1972); H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke u. J. Weidlein, Angew. Chem. 84, 165 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 144 (1972).

RUNDSCHEAUS

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

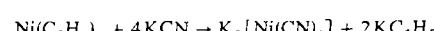
Über die Polymerisation von *N*-Vinylcarbazol mit Metallsalzen haben M. Biswas und D. Chakravarty eine Zusammenfassung geschrieben. Metallsalze können je nach ihrer Art entweder *N*-Vinylcarbazol (1) in ein Radikal-Kation (2) überführen, in dem die positive Ladung



zur Vinyl-Doppelbindung weiterwandert und so die Polymerisation initiiert, oder sie können direkt an der Vinyl-Doppelbindung angreifen und dort ein kationisches, polymerisationsaktives Zentrum erzeugen. Während man die Wirkungsweise oxidierender Metallsalze im Sinne der Bildung von (2) recht gut versteht, ist die Art, in der Verbindungen vom Typ des BF_3 (aprotonische Säuren) die Polymerisation von (1) initiieren, noch weitgehend unklar. [Polymerization of *N*-Vinylcarbazole. Rev. Macromol. Chem. 8, 189–208 (1972); 40 Zitate]

[Rd 528 –G]

Ringliganden-Verdrängungsreaktionen von Aromaten-Metall-Komplexen sind das Thema eines Fortschrittsberichtes von H. Werner. Reaktionen dieser Art, etwa



verlangen in vielen Fällen eine relativ große Aktivierungsenergie, so daß sie im allgemeinen als weniger charakteristisch für Komplexe des Typs $\text{C}_n\text{H}_n-\text{M}$ gelten. Sie bilden aber einen wichtigen Aspekt der Chemie der Aromaten-Metall-Komplexe, der nicht nur präparativ, sondern vor allem auch aus bindungstheoretischer und reaktionsmechanistischer Sicht Aufmerksamkeit verdient. Besprochen werden Verdrängungsreaktionen von Komplexen des Typs $\text{C}_5\text{H}_5-\text{M}$ und $\text{C}_6\text{H}_6-\text{M}$. Auch Cyclobutadien-Komplexe werden behandelt, während über analoge Reaktionen von $\text{C}_7\text{H}_7-\text{M}$ und $\text{C}_8\text{H}_8-\text{M}$ bisher nichts bekannt ist. [Fortschr. Chem. Forsch. 28, 141–181 (1972); 166 Zitate]

[Rd 534 –G]

Die **Synthese hydroxydeuterierter Alkohole**, $\text{R}-\text{OD}$, faßt L. Verbit zusammen, wobei Arbeitsvorschriften zur Herstellung in größerer Menge und in hoher Isotopen-Reinheit angegeben werden. Als D-Quelle dient meist D_2O . Es liegen genügend Methoden vor, die fast jede gewünschte Hydroxyfunktion zu deuterieren erlauben: einfache Austauschreaktionen sowie Hydrolysen von Alkoholaten, Trialkylboraten, Dialkylcarbonaten, Dialkylsulfiten, Silicon-Derivaten, Carbonsäureestern, Orthoestern und Ketalen. Interessant ist ein Gegenstromaus-