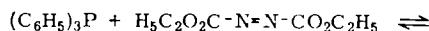


## Bildung von Isocyaniden bei der Umsetzung von N-monosubstituierten Formamiden mit Phosphanen und Azodicarbonsäure-Derivaten

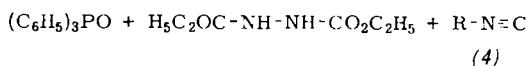
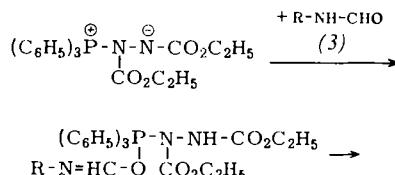
Von Barbro Beijer, Ernst von Hinrichs und Ivar Ugi<sup>[\*]</sup>

Der für die Reaktion von Phthalimid mit Alkoholen, Triphenylphosphan (1) und Azodicarbonsäure-diäthylester (2) vorgeschlagene<sup>[1]</sup> 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<sup>[2]</sup> den Vorteil, ohne Zusatz von Basen zu verlaufen, was im Falle mancher in Gegenwart von Basen racemisierender oder sich zersetzender Isocyanide<sup>[2]</sup> 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 <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0
-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	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<sup>[3]</sup> kein Isocyanid gebildet wird.

Beispiel:

524 mg (2 mmol) Triphenylphosphan (1) werden in 5 ml wasserfreiem THF unter N<sub>2</sub> gelöst und bei 20°C mit 174 mg (2 mmol) Azodicarbonsäure-diäthylester (2) in 5 ml wasserfreiem THF unter N<sub>2</sub> versetzt. Anschließend gibt man 254 mg (2 mmol) N-Cyclohexyl-formamid (3), R = c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, in 2 ml wasserfreiem THF zu. Nach 12 Std. Stehen bei 20°C wird aufgearbeitet. Ausbeute an (4), R = c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>: 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<sup>[\*]</sup>

Aus zahlreichen Arbeiten der letzten Jahre<sup>[1]</sup> 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<sup>[2]</sup> 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