

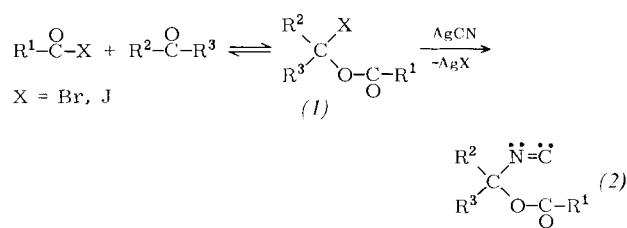
α -Acyloxy-isocyanide („O-Acyl-isocyanhydrine“)

Von Gerhard Höfle^[*]

Während Bildung und Umwandlung der Cyanhydrine eingehend untersucht worden sind, fehlt unseres Wissens jeder Hinweis auf Isomere mit Isocyanidstruktur. Wir berichten hier über O-Acyl-Derivate dieses Verbindungstyps.

So entsteht bei der Umsetzung von Benzoylbromid mit Silbercyanid in Aceton als Lösungsmittel das α -Benzoyloxy-isocyanid (2a) [(1-Isocyan-1-methyläthyl)benzoat] und kein trimeres Benzoyl-isocyanid^[1, 2]. Die Struktur von (2a) folgt eindeutig aus den spektroskopischen Daten (vgl. Tabelle 2).

Für seine Bildung nehmen wir an, daß das α -Acyloxy-bromid (1a), das neben Säurebromid und Keton in geringer Gleichgewichtskonzentration vorliegt^[3], nach Art der klassischen Isocyanidsynthese schneller als das Säurebromid mit Silbercyanid reagiert.



Erwartungsgemäß geben auch die isolierbaren α -Acyloxy-bromide (1c) und (1d)^[5] in hohen Ausbeuten die Isocyanide

R² und R³ sowie der Abgangsgruppe X ab. So hat sich im Falle von R², R³ = Alkyl und R² = Phenyl, R³ = H das Bromid, bei R² = Alkyl, R³ = H das Jodid^[4] am besten bewährt. (1f) reagiert auch mit X = Jod^[4] nur langsam. Keine Reaktion beobachtet man generell bei den Chloriden (1).

Einen Überblick über die dargestellten Isocyanide (2) und ihre charakteristischen spektroskopischen Daten geben die Tabellen 1 und 2. Die Verbindungen sind farblose Kristalle oder Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur und Luutzutritt dunkel werden und verharzen.

Gegen alkalische Hydrolyse sind die Isocyanide (2) weitgehend stabil, wie schon die Isolierung zeigt, bei der zur Entfernung der Silbersalze^[7] mit ca. 20proz. Kaliumcyanidlösung ausgeschüttelt wird. In 1 N HCl/Aceton tritt dagegen augenblicklich Hydrolyse zu Carbonylverbindung, Cyanwasserstoff und Carbonsäure, bei (2c) in untergeordnetem Maße auch zu N-(α -Hydroxybenzyl)formamid ein. Ob bei der sauren Hydrolyse die Stufe des Isocyanhydrins durchlaufen wird, muß noch untersucht werden.

Arbeitsvorschriften:

Methode A: Unter Eiskühlung und Rühren gibt man 20 mmol Säurebromid zu einer Suspension von 22 mmol Silbercyanid in 0.2 mol Keton. Nach 30 min entfernt man das Eisbad und röhrt noch 3–5 h. Anschließend dampft man überschüssiges Keton im Vakuum ab und gibt Chloroform und 20proz. Kaliumcyanidlösung zu, bis alle Salze gelöst sind. Man trocknet die organische Phase mit MgSO₄ und dampft das Lösungs-

Tabelle 1. Dargestellte Isocyanide (2) [6].

	R ¹	R ²	R ³	X	Methode [a]	Ausb. [%] [b]	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]
(2a)	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Br	A	85(95)	86/0.05	37
(2b)	CH ₃	—(CH ₂) ₄ —		Br	A	59(76)	53/0.1	
(2c)	C(CH ₃) ₃	H	C ₆ H ₅	Br	B	72(93)	140/0.1 [c]	
(2d)	CH ₃	H	2,4-(CH ₃ COO) ₂ C ₆ H ₃	Br	B	92		86 88
(2e)	C ₆ H ₅	CH ₃	H	J	C	79	120/0.1 [c]	12 13
(2f)	C ₆ H ₅	H	H	J	C	67	120/0.1 [c]	

[a] Siehe Arbeitsvorschriften.

[b] Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf NMR-spektroskopisch reine Rohprodukte nach Abziehen der Lösungsmittel im Hochvakuum.

[c] Ofentemperatur bei der Kugelrohrdestillation.

Tabelle 2. Charakteristische IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten der Isocyanide (2a), (2c), (2e) und (2f).

	IR (CCl ₄) [cm ⁻¹]	¹ H-NMR (in CCl ₄ , TMS = 0) δ [ppm]	¹³ C-NMR (in CDCl ₃ , TMS = 0) δ [ppm] C—N≡C	
(2a)	2130; 1748	1.96 (6H, s)	85.4	159.9
(2c)	2130; 1759	1.27 (9H, s); 6.92 (1H, s)	75.6 <i>J</i> _{H,C} ¹³ C = 2.5 Hz	162.3
(2e)	2140; 1750	1.74 (3H, d) <i>J</i> = 6 Hz; 6.17 (2H, q) <i>J</i> = 6 Hz	72.7	161.2 [a]
(2f)	2152; 1752	5.4 (2H, s)	63.6	163.3 [a]

[a] *J*_{H,C}¹³C ist nicht zu ermitteln.

(2c) und (2d). Wie orientierende Versuche zeigten, spielt bei dieser Reaktion die S_N-1-Reaktivität von (1) eine entscheidende Rolle. Sie hängt, trotz des nivellierenden Einflusses der Acyloxygruppe, stark von der Natur der α -Substituenten

mittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird destilliert oder aus Petroläther umkristallisiert.

Methode B: Man gibt 20 mmol α -Acyloxy-bromid (1)^[5] zu einer Suspension von 42 mmol Silbercyanid in 30 ml Chloroform. Nach 3–5 h Röhren wird wie oben aufgearbeitet.

Methode C: Man gibt 20 mmol α -Acyloxy-jodid (1)^[4] zu einer Suspension von 44 mmol Silbercyanid in 20 ml Chloro-

[*] Dr. G. Höfle
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

