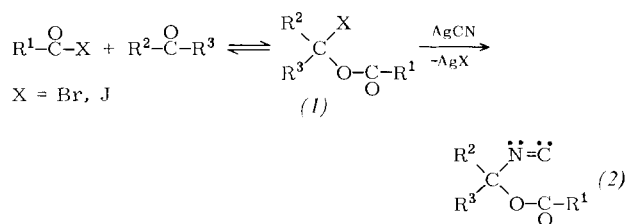


α -Acyloxy-isocyanide („O-Acyl-isocyanhydrine“)

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 Luftzutritt 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 rührt 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 J _{HCCN=C} = 2.5 Hz	162.3
(2e)	2140; 1750	1.74 (3H, d) J = 6 Hz; 6.17 (2H, q) J = 6 Hz	72.7	161.2 [a]
(2f)	2152; 1752	5.4 (2H, s)	63.6	163.3 [a]

[a] J_{HCCN=C} 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 Rühren 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

form, rührt bei (2e) 1–2 h, bei (2f) 24 h und arbeitet wie oben auf.

Eingegangen am 14. Juni 1974,
in veränderter Form am 11. Juli 1974 [Z 70]

CAS-Registry-Nummern:

(1c): 52571-14-9 / (1d): 52571-15-0 / (1e): 52571-16-1 /
(1f): 13943-33-4 / (2a): 52571-17-2 / (2b): 52571-18-3 /
(2c): 52571-19-4 / (2d): 52571-20-7 / (2e): 52571-21-8 /
(2f): 52571-22-9 / Benzoylbromid: 618-32-6 / Acetylbromid:
506-96-7 / Aceton: 67-64-1 / Cyclopentanon: 120-92-3 / Silbercyanid:
506-64-9.

[1] J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 287, 303 (1895); H. Dounchis, J. Org. Chem. 37, 2583 (1972); G. Höfle, Tetrahedron Lett. 1974, 347.

[2] Herrn Professor H. A. Staab sei für den Hinweis auf die Publikation von H. Dounchis gedankt.

[3] Gemische von Benzoylbromid und Aceton zeigen im NMR-Spektrum keine neuen Signale; unabhängig dargestelltes Jodid (1a) zerfällt bei Raumtemperatur in Benzoyljodid und Aceton [4].

[4] G. Wittig u. M. Jautelat, Liebigs Ann. Chem. 702, 24 (1967).

[5] Die Bromide (1c) und (1d) bilden sich quantitativ, wenn der entsprechende Benzaldehyd mit 2–3 mol Säurebromid gemischt und unmittelbar vor der weiteren Umsetzung der Überschuß des Säurebromids im Vakuum bei Raumtemperatur abdestilliert wird.

[6] Alle Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen.

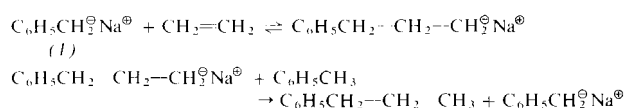
[7] Aus der wäßrigen Phase läßt sich das Silber quantitativ durch Reduktion mit Zinkstaub zurückgewinnen.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und
Übersichtsartikel

Über die basen-katalysierte Addition von Kohlenwasserstoffen berichtet H. Pines. Derartige Additionen sind von Interesse, weil man mit ihnen Kohlenwasserstoffe und verwandte Verbindungen in einstufiger Reaktion darstellen kann. Man geht von Kohlenwasserstoffen mit einem benzyllischen oder allyllischen H-Atom aus, die sich mit Basen in Carbanionen überführen lassen. Diese Carbanionen, z. B. (1), lagern sich an Verbindungen mit CC-Doppelbindungen an:



Anwendungsbeispiele sind die Oligomerisierung von Olefinen, die Addition von Alkylarenen oder Alkylpyridinen an Olefine, intramolekulare Cyclisierungen und die Addition von „aprotischen Lösungsmitteln“ wie N-Methyl-2-pyrrolidon an Olefine. [Base-Catalyzed Carbon-Carbon Addition of Hydrocarbons and of Related Compounds. Accounts Chem. Res. 7, 155–162 (1974); 64 Zitate]

[Rd 720 –L]

Die Stabilität von Fluoridkomplexen in wäßriger Lösung betrachtet G. Hefer im Zusammenhang mit Größe und Ladung der Metall-Ionen. Starke Anomalien bei den Komplexen von Elementen, die im Periodensystem rechts unten stehen (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}), werden teilweise damit erklärt, daß d- und f-Orbitale die Kernladung schlechter nach außen abschirmen als s- und p-Orbitale. Größere unerklärliche Abweichungen von den elektrostatischen Beziehungen lassen den Autor auf Fehler in einigen in der Literatur angegebenen Stabilitätskonstanten schließen. Die Komplexbildungsenthalpien hängen offenbar nicht mit der Ladungsdichte am Metall-Ion zusammen, möglicherweise hingegen die Komplexbildungsentropien. [Simple Electrostatic Correlations of Fluoride Complexes in Aqueous Solutions. Coord. Chem. Rev. 12, 221–239 (1974); 74 Zitate]

[Rd 717 –H]

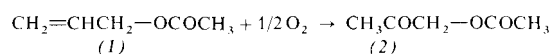
Die Wechselwirkung von Proteinen mit kleinen Molekülen oder Ionen wie O_2 , ATP, Aminosäuren, K^+ oder Cu^{2+} betrachtet I. M. Klotz unter stöchiometrischen und energetischen Aspekten. Die Verteilung eines Liganden zwischen dem Lösungsmittel und dem Protein läßt sich am besten durch eine Folge von stöchiometrischen Gleichgewichten beschreiben. Es wird angegeben, wie aus den Meßwerten ein Affinitätsprofil erstellt werden kann, aus dem die Art der Wechselwirkung hervorgeht. [Protein Interactions with small Molecules. Accounts Chem. Res. 7, 162–168 (1974); 37 Zitate]

[Rd 721 –L]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

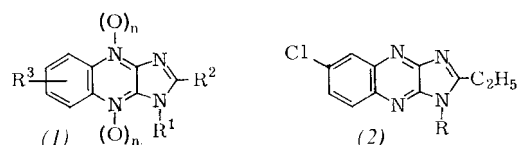
Acetonylacetat („Acetoxyacetone“) (2) wird durch katalytische Oxidation von Allylacetat (1) zwischen 0 und 250°C und bevorzugt unter Drucken von 1 bis 5 bar hergestellt. Als



Katalysator wird ein Redoxsystem von Palladium- und Kupfer(II)-salz beansprucht. [DOS 2220666; Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt]

[PR 209 –G]

Imidazo[4,5-b]chinoxaline der allgemeinen Formel (1) sowie auch deren Salze mit Alkalien und Mineralsäuren sind neue.



$\text{R}^1 = \text{H}$, Alkyl, Alkoxy-carbonylmethyl, Carboxymethyl, Benzyl, Acyl u. a.;
 $\text{R}^3 = \text{Alkyl} (< \text{C}_5)$ oder Cyclopropyl; $\text{R}^2 = \text{H}$, Halogen; $n = 0, 1$

auch systemisch wirkende Fungizide gegen Mehltäupilze. Besonders wirksam sind die Verbindungen (2). [DOS 2339012; E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del. (USA)]

[PR 204 –S]