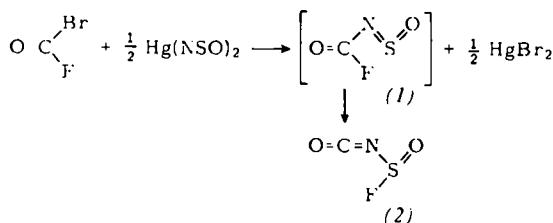


Fluorsulfinylisocyanat [**]

Von Hans-Joachim Krannich und Wolfgang Sundermeyer^[*]

Versuche zur Darstellung von Halogensulfinyl-pseudohalogeniden, OSXY, sowie auch von Sulfinyl-bispseudohalogeniden, OSY₂ (X = Halogen; Y = Pseudohalogen), blieben bisher ohne Erfolg^[1]. Die Synthese der ersten Verbindung des Typs OSXY ist uns nun durch Umsetzung von Fluorcarbonylbro-mid^[2] mit Bis(sulfinylamido)quecksilber(II)^[3] gelungen. In einer unseres Wissens noch nicht beobachteten Umlagerungsreaktion entsteht dabei aus dem zu erwartenden Fluorcarbonyl-sulfinylamin (1) das Fluorsulfinyl-isocyanat (2); eine CF- wird zu einer SF-Bindung.



Zu 5.1 g Hg(NSO)₂, in einer 200 ml-Duranglasampulle werden ca. 27 g OCFBr über eine Hochvakuumapparatur aufkondensiert, die Ampulle wird abgeschmolzen und 48 h bei 10 bis 15°C geschüttelt. Nach Abziehen der flüchtigeren Reaktionsprodukte im Hochvakuum wird der als Reaktionsmedium dienende OCFBr-Überschuß zur Wiederverwendung bei Normaldruck vom Produkt getrennt. Fünf solcher Ansätze ergaben vereinigt bei der Destillation 4.5 g (2) (Ausbeute 26.7 %), eine bei 60.5°C siedende, nahezu farblose Flüssigkeit, die sich bei Raumtemperatur langsam gelblich färbt.

Während die Elementaranalyse eine Entscheidung über das Vorliegen von (1) oder (2) nicht ermöglicht, gibt das Massenspektrum deutliche Hinweise auf das Isomer (2): m/e = 109 Molekül-Ion (rel. Int. 57.8 %), 90 OS-NCO (12.5), 67 OSF (100), 64 SO₂ (6.3), 48 SO (25), 46 NS (18.8), 42 NCO (14.0) und 32 S (7.8); der Übergang 109 → 67 wird durch einen „metastabilen Peak“ bei 41 (ber. 41.18) belegt. – Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei -55.5 ppm (CFCl₃ ext. Standard), was für eine OSF- im Gegensatz zu einer OCF-Bindung spricht^[4] (zum Vergleich: CH₃O—S(O)F (-55.6 ppm)^[5a], (CF₃)₂N—O—S(O)F (-59.5 ppm)^[5b]). – Im IR-Spektrum tritt keine Carbonylbande auf. Hingegen findet man Banden bei 2245 (sst, ν_{as}NCO), 2192 (m, Sch), 1348 (st, ν_sNCO), 1281 (sst, νSO), 753 (sst, νSF), 716 (sst, νSN), 610 (sst, δNCO) und 488 cm⁻¹ (m) (Gasspektrum). Hinzu kommt die Kombinationsschwingung beider NCO-Schwingungen bei ca. 3580 cm⁻¹. Im Raman-Spektrum ist das Intensitätsverhältnis der beiden NCO-Banden typischerweise umgekehrt.

Unsere Kommutierungsversuche an Carbonylhalogeniden und -pseudohalogeniden^[6] deuten auf eine relativ hohe Beweglichkeit des Fluoratoms in Nachbarschaft einer Carbonylgruppe hin. Was sich beim Fluorcarbonyl-isocyanat, OC(F)NCO, in einem intramolekularen Austausch des F-Atoms zwischen den beiden C-Atomen bemerkbar macht (breites ¹⁹F-NMR-Signal bei Raumtemperatur^[7]), führt im Falle von (1) zur irreversiblen Umlagerung zu (2).

Eingegangen am 5. November 1975 [Z 353]

CAS-Registry-Nummern:

OCFBr: 753-56-0 / Hg(NSO)₂: 25682-06-8 /

Fluorsulfinylisocyanat: 57789-32-9

[*] Prof. Dr. W. Sundermeyer und Dipl.-Chem. H. J. Krannich
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 270

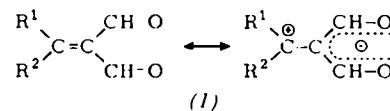
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Prof. Dr. H. Siebert danken wir für die Diskussion der Schwingungsspektren.

- [1] G. Jander u. D. Ullmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 230, 405 (1937); G. S. Forbes u. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 65, 2271 (1943); P. W. Schenk u. H. Bloching, Chem. Ber. 92, 2333 (1959).
- [2] G. Siegmund, Angew. Chem. 85, 982 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 918 (1973).
- [3] W. Verbeek u. W. Sundermeyer, Angew. Chem. 81, 330 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 376 (1969).
- [4] H.-G. Horn, Fluorine Chem. Rev. 6, 135 (1973).
- [5] a) F. Seel, J. Boudier u. W. Gomblér, Chem. Ber. 102, 443 (1969); b) J. A. Lott, D. P. Babb, K. E. Pullen u. J. M. Shreeve, Inorg. Chem. 7, 2593 (1968).
- [6] Chr. Jäckh u. W. Sundermeyer, Chem. Ber. 106, 1752 (1973).
- [7] O. Glemsen, U. Biermann u. M. Field, Chem. Ber. 100, 1082 (1967).

Synthese von Alkyldenmalondialdehyd-tetramethylbis-acetalen^[1]

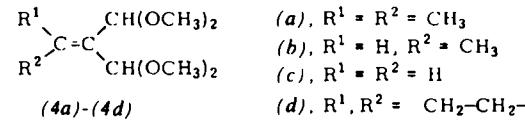
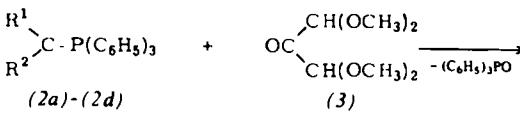
Von Christian Reichardt, Wilfried Preßler und Ernst-Ulrich Würthwein^[*]

Alkyldenmalondialdehyde der allgemeinen Formel (1) beanspruchen nicht nur theoretisches Interesse wegen ihres



gekreuzt-konjugierten π-Elektronensystems, sondern sind auch (mit R¹ = H und R² = CO₂R) wertvolle Zwischenprodukte bei der Synthese des Cephalosporins C^[2]. Das Verfahren von Woodward et al. – Aldoladdition von Malondialdehyd-natriumsalz an Mesoxal- oder Glyoxylsäureester und folgende Dehydratisierung^[2, 3] – ist aber zur Darstellung einfacherer Alkyldenmalondialdehyde (mit R¹, R² = H oder Alkyl) nicht geeignet. – Die Einführung zweier geminaler Formylgruppen durch Vilsmeier-Formylierung führt nur in speziellen Fällen zum Erfolg^[4].

Wir fanden nun, daß sich die Alkyldenmalondialdehyd-tetramethylbisacetale (4a)–(4d) durch Wittig-Olefinition des Mesoxaldialdehyd-tetramethylbisacetals (3)^[5] mit den intermediär erzeugten Alkylden-triphenylphosphoranen (2a)–(2d) darstellen lassen. Zur Synthese der Cyclopropylidenver-



bindung (4d) wurde das mit Kalium-tert-butanolat in Benzol aus dem Phosphoniumsalz^[6] im Überschuß erzeugte Cyclopropyliden-triphenylphosphoran (2d) drei Tage mit (3) unter Rückfluß erhitzt. Destillative Aufarbeitung ergab (4d) als farblose Flüssigkeit [Kp = 105–106 °C/12 Torr, Ausb. 89 % bez. auf (3); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (s, 4 Cyclopropyl-H), 3.32 (s, 12 OCH₃), 4.90 ppm (s, 2CH)].

Die Acetale (4a)–(4c) wurden aus den mit Phenyllithium in Diethylether erzeugten Yliden (2a)–(2c) und (3) durch 20 h Röhren bei Raumtemperatur in Ausbeuten von 50, 38 bzw. 26 % erhalten (siehe Arbeitsvorschrift). Aus den nach destillativer Aufarbeitung anfallenden Rohprodukten wurden durch präparative Gaschromatographie analysenreine, farb-

[*] Prof. Dr. C. Reichardt, Dr. W. Preßler und Dr. E.-U. Würthwein
Fachbereich Chemie der Universität
3550 Marburg, Lahmberge

lose, leicht flüchtige Flüssigkeiten erhalten, deren Elementaranalysen, Massen-, IR- und ¹H-NMR-Spektren mit der angegebenen Konstitution im Einklang stehen.

Die Verbindungen (4a)–(4d) sind wertvolle Ausgangsstoffen für die Synthese substituierter Malondialdehyde und von Heterocyclen^[7].

Isopropylidenmalondialdehyd-tetramethylbisacetal (4a)

Eine etherische Lösung von Phenyllithium, hergestellt aus 13.0 g (83 mmol) Brombenzol und 1.9 g (274 mmol) Lithiumspänen in 150 ml trockenem Diethylether, wurde rasch unter N₂ zu einer Suspension von 23.1 g (60 mmol) Isopropyl-triphenylphosphoniumbromid^[8] in 200 ml Diethylether gegeben. Nach 1 h Rühren tropfte man innerhalb 20 min 10.0 g (ca. 50 mmol) ca. 90proz. (3)^[5] zu. Die viskose Suspension wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt; danach destillierte man das Lösungsmittel bei maximal 60°C Badtemperatur ab. Der verbleibende gelbbraune, hygroskopische Feststoff wurde bei ca. 0.2 Torr bis auf 225°C erhitzt, wobei bei 55–57°C/0.2 Torr 8.0 g (4a) als ca. 65% reines Rohprodukt überdestilliert; Gesamtausbeute [bez. auf reines (3) und (4a)] ca. 50%. Die weitere Reinigung erfolgte durch präparative Gaschromatographie (Perkin-Elmer F 21, 2m × 23mm-Säule mit 5% SE-30 auf Chromosorb G-NAW bei 135°C und einem Säuleneingangsdruck von 1.6 kp/cm² N₂). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.88 (s, 6 CH₃), 3.36 (s, 12 OCH₃), 4.85 ppm (s, 2 CH).

Eingegangen am 2. Dezember 1975 [Z 359]

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 16666-80-1 / (2b): 1754-88-7 / (2c): 3487-44-3 /
(2d): 14633-95-5 / (3): 19256-30-5 / (4a): 57842-93-0 /
(4b): 57842-94-1 / (4c): 57842-95-2 / (4d): 57842-96-3.

- [1] Synthesen mit substituierten Malondialdehyden. 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 21. Mitteilung: C. Reichardt u. K. Halbritter, Angew. Chem. 87, 124 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 86 (1975).
- [2] R. B. Woodward, Angew. Chem. 78, 557 (1966); R. B. Woodward, K. Heusler, J. Gosteli, P. Naegeli, W. Oppolzer, R. Ramage, S. Ranaganathan u. H. Vorbrüggen, J. Am. Chem. Soc. 88, 852 (1966).
- [3] R. B. Woodward, Franz. Pat. 1495047 (1967); Chem. Abstr. 69, 51640r (1968).
- [4] G. A. Reynolds u. J. A. Van Allen, J. Org. Chem. 34, 2736 (1969); V. Dreßler u. K. Bodendorf, Arch. Pharm. (Weinheim) 303, 481 (1970); J. Číernik, Collect. Czech. Chem. Commun. 37, 2273 (1972).
- [5] A. Maschke u. H. Pasedach, DBP 1905603 (1969); BASF: Chem. Abstr. 73, 87436a (1970); vgl. auch C. Reichardt u. E.-U. Würthwein, Synthesis, im Druck.
- [6] H. J. Bestmann u. E. Kranz, Chem. Ber. 105, 2098 (1972).
- [7] W. Preßler, Dissertation, Universität Marburg 1975; E.-U. Würthwein, Dissertation, Universität Marburg 1975.
- [8] A. Maercker, Org. React. 14, 270 (1965), speziell S. 388 und 402ff.

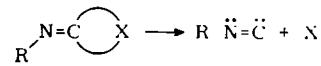
Oxidation von 5-Aminotetrazolen, ein neuer Weg zu Isocyaniden^[**]

Von Gerhard Höfle und Bernd Lange^[*]

Versuche zur Darstellung der bisher unbekannten Verbindungen R—CO—N=C^[11] veranlaßten uns, nach neuen, reagentienfreien Isocyanidsynthesen zu suchen. Aussichtsreich erschien die thermische oder photochemische Fragmentierung imino-substituierter cyclischer Verbindungen nach folgendem Schema^[2]:

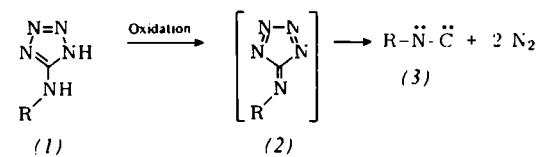
[*] Priv.-Doz. Dr. G. Höfle und Dipl.-Chem. B. Lange
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



Diese Reaktionen unterliegen als Synchronprozesse keinem Symmetrieverbot, da das Isocyanidsfragment linear oder nicht linear^[3] austreten kann; sie sollten besonders leicht ablaufen, wenn nur energiearme Teilchen X entstehen.

Wir berichten hier über eine Reaktion, bei der aus 5-Iminotetrazolen (1) in einer [2+2+2]-Cycloreversion ein Molekül Isocyanid (3) und zwei Moleküle Stickstoff entstehen. Ausgangspunkt für die Synthese von (1) waren die 5-Alkyl(Aryl)-amino-tetrazole (1), die leicht aus käuflichem 5-Aminotetrazol^[4] oder monosubstituierten Thioharnstoffen^[5] zugänglich sind.



Bei der Oxidation von (1a)–(1c) [siehe Tabelle 1] werden 2 mol Stickstoff freigesetzt, und es bilden sich die Isocyanide (3a)–(3c) oder die entsprechenden N-substituierten Formamide. Die als Zwischenstufe vermuteten Pentaazafulvene (2) konnten auch bei –20°C nicht beobachtet oder mit N-Phenylmaleinimid oder Acetylendicarbonsäureester abgefangen werden. Präparativ bewährt hat sich die Oxidation mit Natriumhypobromit in wäßrigem Medium und mit Bleitetraacetat/Triethylamin in Dichlormethan, während Brom/Triethylamin sowie anodische Oxidation^[6] weniger günstig sind.

Tabelle I. Dargestellte Isocyanide (3). Alle Verbindungen waren spektroskopisch rein und wurden durch Destillation isoliert.

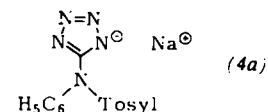
R	Ausb. [%] [a] bei Verwendung von			
	NaOBr [b]	Pb(OAc) ₄ /NEt ₃ [c]	Br ₂ /NEt ₃ [c]	anodischer Oxidation [b]
(3a) C ₆ H ₅	92	70	43	39
(3b) n-C ₄ H ₉	75			
(3c) C ₆ H ₅ —CH ₂	84			48

[a] Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

[b] In 2 N Natronlauge.

[c] In Dichlormethan.

Alternativ zur oxidativen Umwandlung von (1) versuchten wir die Eliminierung von Natriumtoluolsulfonat aus dem Salz (4a), das durch Tosylierung von (1a) in Natronlauge entsteht. (4a) erwies sich als unerwartet stabil; es zerfällt erst ab 280°C, wobei sich neben anderen, nicht identifizierten Produkten nur wenig Isocyanid bildet. Zum gleichen Ergebnis führte die Belichtung in wäßriger Lösung.



Phenylisocyanid (3a)

0.89 g (5.5 mmol) 5-Phenylaminotetrazol (1a)^[5] wurden unter Zusatz von 1.3 g (12.9 mmol) Triethylamin in 20 ml Dichlormethan gelöst. Dazu tropfte man unter Rühren bei 20°C innerhalb von 15 min eine Lösung von 2.7 g (6.1 mmol) Bleitetraacetat in 50 ml Dichlormethan, wobei die berechnete Menge Stickstoff frei wurde. Man engte das dunkle Reaktionsgemisch im Vakuum bei Raumtemperatur ein und extrahierte (3a) mit Petroläther; Ausbeute nach Einengen und Destillation im Kugelrohr 0.40 g (70%), Kp = 70°C/20 Torr.