

Röhren 3.0mmol $P(C_6H_5)_3$ in 2ml THF und tropft 3.0mmol Azodicarbonäure-diethylester in 2ml THF zu. Die Reaktion setzt unter CO_2 -Entwicklung und schwacher Erwärmung sofort ein und kann an der Entfärbung des Azoesters verfolgt werden. Man führt 10min nach, zieht das Solvens ab, reibt den Rückstand mit Ether/Pentan an und saugt vom auskristallisierten Triphenylphosphinoxid-Hydrazoester-Gemisch ab. Aus dem im Vakuum eingeengten Filtrat wird durch Kurzwegdestillation bei 10Torr spektroskopisch und verbrennungsanalytisch reines (2a) erhalten; Ausbeute 70%.

Eingegangen am 12. Januar 1977 [Z 657]

CAS-Registry-Nummern:

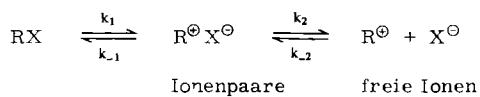
(1a): 156-05-8 / (1b): 25209-46-5 / (1c): 61752-37-2 / (1d): 61752-38-3 / (1e): 6828-41-7 / (1f): 61752-39-4 / (1g): 61752-40-7 / (2a): 100-42-5 / (2b): 1073-67-2 / (2c): 622-97-9 / (2d): 16939-57-4 / (2e): 300-57-2 / Z-(2f): 61752-41-8 / E-(2f): 61752-42-9 / (2g): 61752-43-0 / $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$: 603-35-0 / Azodicarbonäure-diethylester: 1972-28-7 / 1-Acetoxybutadien: 1515-76-0 / Methacrylsäure: 79-41-4

- [1] *G. W. Moersch, A. R. Burkett, J. Org. Chem.* **36**, 1149 (1971); *A. P. Krapcho, E. G. E. Jahngen Jr.*, *ibid.* **39**, 1650 (1974).
 - [2] *S. Hara, H. Taguchi, H. Yamamoto, H. Nozaki*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1545; *A. Rütimann, A. Wick, A. Eschenmoser*, *Helv. Chim. Acta* **58**, 1450 (1975).
 - [3] *W. Adam, J. Baeza, J.-C. Liu*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2000 (1972).
 - [4] *T. Mukaiyama*, *Angew. Chem.* **88**, 111 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 94 (1976).
 - [5] *E. Brunn, R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **81**, 534 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 513 (1969); *O. Mitsunobu, M. Eguchi*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 3427 (1971); *A. K. Bose, B. Lal, W. A. Hoffman, M. S. Manhas*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1619.
 - [6] *N. Rabjohn*, *Org. Synth. Coll. Vol. 3*, 375 (1955); *J. C. Kauer*, *ibid.*4, 411 (1963).

Die Barriere der Ionisierung von Tritylchlorid in Schwefeldioxid^[1]

Von *Martin Feigel* und *Horst Kessler* [*]

Zur Untersuchung der Geschwindigkeitskonstanten, die bei der Ionisierung einer Verbindung RX über Ionenpaare bis zur Dissoziation in freie Ionen nach dem hier vereinfacht wiedergegebenen Winstein-Schema



zu erwarten sind, wurden bisher zwei Wege eingeschlagen: einerseits wurde das Solvolyseverhalten von $RX^{[2]}$, andererseits die Kinetik der Rekombination von R^+ und X^- mit Strömungs-^[3a] oder Relaxationsmethoden^[3b] bestimmt. Alle diese Verfahren benutzen zeitabhängige Änderungen von Konzentrationen, um kinetische Parameter zu ermitteln. Wir berichten über die NMR-spektroskopische Bestimmung der Ionisierungskinetik von Triphenylmethylchlorid in SO_2 unter Gleichgewichtsbedingungen.

Beim Abkühlen einer Tritylchloridlösung in SO_2 beobachtet man aufgrund der Verschiebung des Gleichgewichtes zu ionischen Formen eine Wanderung des $^1\text{H-NMR}$ -Signalschwerpunktes zu tiefem Feld. Außerdem verbreitern sich die Signale unterhalb ca. -40°C und werden schließlich zu einem Spektrum von ionischem und kovalentem Tritylchlorid aufgespalten. Um die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einer quantitativen Auswertung zugänglich zu machen, verwendeten wir ein in den *ortho*- und *para*-Stellungen deuteriertes Tritylchlorid^[4], das bei tiefer Temperatur in SO_2 , nur noch Singulette bei $\delta = 7.37$ (kovalentes

Tritylchlorid) und 7.93 ppm (alle ionischen Formen) zeigt. Die Linienformanalyse der Koaleszenz dieser beiden Signale (Abb. 1) ergibt temperaturabhängige Wertepaare für die mittlere Lebensdauer aller Ionen (τ_{ion}) und der kovalenten Form (τ_{cov}). Da gemäß

$$k_1 = \frac{1}{\tau_{\text{cov}}}; \quad k_{-1} = \frac{1}{\tau_{\text{ion}}} \left(1 + \frac{k_2}{k_{-2} a_{\text{Cl}^{\oplus}}} \right)$$

ac_{Cl[⊖]}: Aktivität von freien Chloridionen

aus τ_{cov} die Geschwindigkeitskonstante k_1 leicht errechnet werden kann, während für die Berechnung von k_{-1} die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation bekannt sein muß, wurde in der Zusammenstellung der kinetischen Daten (Tabelle 1) für die Rekombination nur die Temperaturabhängigkeit von $k_{-1} = 1/\tau_{\text{ion}}$ (die reziproke Lebensdauer aller ionischen Formen) herangezogen.

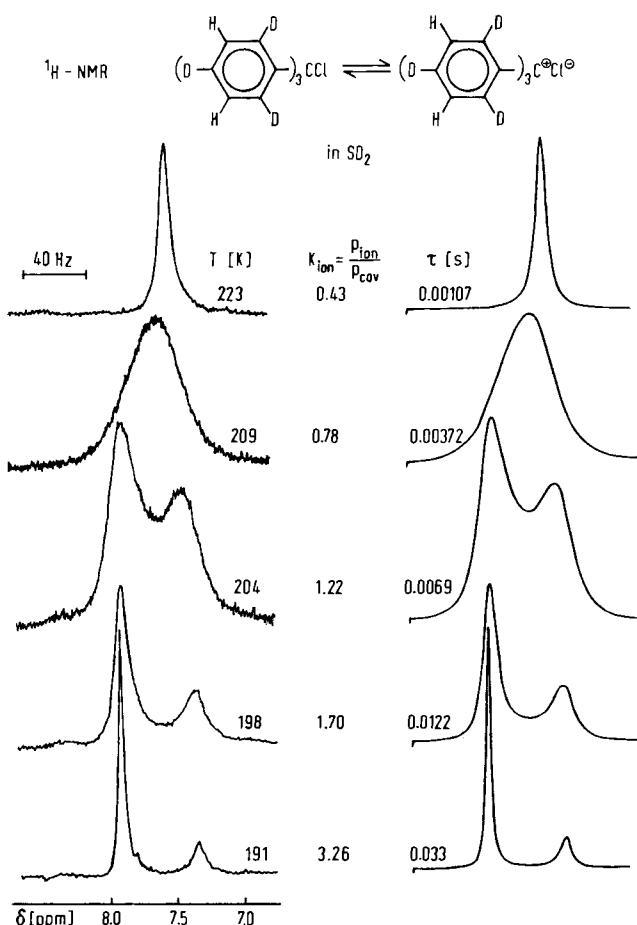


Abb. 1. Linienformanalyse (rechts) der FT- ^1H -NMR-Spektren (links) von Nonadeuteriotritylchlorid in SO_2 (0.1 M). Die individuellen mittleren Lebensdauern der ionischen und kovalenten Spezies ergeben sich aus $\tau_{\text{ion}} = \tau / p_{\text{cov}}$ und $\tau_{\text{cov}} = \tau / p_{\text{ion}}$; p_{S} = Population der Spezies S.

Tabelle 1. Aktivierungsparameter für Tritylchlorid in SO_2 (0,1 M).

	Ionisation (k_1)	Rekombination (k'_{-1}) [a]
$\Delta G_{209}^{\ddagger}$ [kcal/mol]	10.12 ± 0.05	10.06 ± 0.05
ΔH^{\ddagger} [kcal/mol]	5.34 ± 0.5	10.6 ± 0.5
ΔS^{\ddagger} [cal/mol·K]	-22.9 ± 3	$+ 2.6 \pm 3$

[a] Rekombination pseudo-erster Ordnung, siehe Text.

Während für die Rekombinationsbarriere vor allem Enthalpieanteile maßgebend sind, wird die Ionisationsbarriere erheblich von der stark negativen Aktivierungsentropie bestimmt

[*] Prof. Dr. H. Kessler, Dipl.-Chem. M. Feigel
Institut für Organische Chemie der Universität, Laboratorium Niederrad
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70

(Tabelle 1). Beim Übergang von RX zu seinen Ionen wird durch die größere Nahordnung der Lösungsmittelmoleküle die Entropie erniedrigt. Aus unseren Daten folgt somit, daß bereits im Übergangszustand eine Ionenpaaren vergleichbare Solvation erreicht wird^[5].

Im Vergleich mit Resultaten in weniger polaren Lösungsmitteln erscheint ΔG_{21}^{\ddagger} in SO_2 hoch. So wurde aus $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen von Tritylchlorid in Benzol die Barriere kleiner als 4 kcal/mol geschätzt^[7]. In Dichlorethan ist die Rekombination von Trityl-Kationen mit Chlorid-Anionen diffusionskontrolliert^[3b]. Da in SO_2 die Anteile an Ionen sowie kovalenter Verbindung ähnlich sind (eine Voraussetzung für kinetische NMR-Messungen im Gleichgewicht sind meßbare Populationen p_s ; vgl. Abb. 1), ist der Übergangszustand bei der Rekombination nach dem Hammond-Postulat hier näher an der kovalenten Verbindung als beim Kollaps des energiereichen Systems dissoziierter Ionen in Dichlorethan^[8].

Dynamische NMR-Messungen ermöglichen also das Studium der Barrieren von Ionisationsgleichgewichten, wodurch sich ein tieferer Einblick in den Übergangszustand von Ionenrekombinationen in Lösung erhalten lassen sollte.

Eingegangen am 18. Januar 1977 [Z 658]

CAS-Registry-Nummern:
Tritylchlorid: 76-83-5

- [1] NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Kinetik und Thermodynamik reversibler Dissoziationsreaktionen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: *M. Feigel, H. Kessler*, *Tetrahedron* 32, 1575 (1976).
- [2] *D. J. Raber, J. M. Harris, P. v. R. Schleyer* in *M. Szwarc: Ions and Ion-pairs in Organic Reactions*, Vol. II. Wiley, New York 1974, S. 247–374.
- [3] a) *C. D. Ritchie*, *Acc. Chem. Res.* 5, 348 (1972); b) *L. M. Dorfmann, R. J. Sujdak, B. Bockrath*, *ibid.* 9, 352 (1976).
- [4] *J. I. Brauman, W. C. Archie*, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5981 (1970).
- [5] Die Entropie von Tritylchlorid-Ionenpaaren in SO_2 ist nicht genau bekannt. Während bei 0°C K_1 zu 0.014 bestimmt wurde [6a], kann man aus den Ergebnissen temperaturabhängiger Leitfähigkeitsmessungen [6b] einen Wert von $K_1 = 0.0025$ errechnen. In [6b] wurde $\Delta S_f^\ddagger = -34.5$ cal/mol·K bestimmt. Eigene Konzentrationsabhängige NMR-Messungen ergeben $\Delta S_f^\ddagger = -37.5$ cal/mol·K für die deuterierte Verbindung, jedoch einen auf 0°C extrapolierten Wert $K_1 = 0.0044$.
- [6] a) *N. N. Lichten*, *Prog. Phys. Org. Chem.* 1, 75 (1963); b) *E. Clougherty*, Ph. D. Boston University 1966, *Diss. Abstr. B* 27, 1438.
- [7] *E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. F. Mok, S. Patai, Y. Pocker*, *J. Chem. Soc.* 1957, 1265.
- [8] Für Tri-*p*-tolylmethylchlorid in Methylenchlorid wurde auf indirektem Wege eine Rekombinationsbarriere $\Delta G_{21}^{\ddagger} = 8.1$ kcal/mol ermittelt [9a]; bei direkten Messungen der Ionisierung dieser Verbindung in $\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ wurde über keine Linienveränderung berichtet [9b].
- [9] a) *H. H. Freedman, A. E. Young, V. R. Sandel*, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 4722 (1964); b) *M. Nojima, M. Ishiyama, N. Tokura*, *Kogyo Kagaku Zasshi* 73, 2306 (1970).

Isocyanid-Synthese mit Diphosgen^[**]

Von *Giselher Skorna* und *Ivar Ugi*^[*]

Die Wasserabspaltung aus *N*-Alkyl- oder *N*-Arylformamiden (1) ist die Methode der Wahl zur Darstellung von Isocyaniden (3)^[1]. Als Dehydratisierungsmittel hat sich hierbei Phosgen in Gegenwart tertärer Amine besonders bewährt^[1, 2]. In der Regel erhält man mit Phosgen höhere Ausbeuten an Isocyaniden als mit anderen Dehydratisierungsmitteln; allerdings ist Phosgen flüchtig und sehr giftig. Außerhalb der her-

[*] Dipl.-Chem. G. Skorna, Prof. Dr. I. Ugi
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

stellenden Betriebe ist Phosgen heutzutage wegen der bei seinem Transport zu beachtenden Sicherheitsvorschriften nur mit großem Aufwand zugänglich. Daher wird ein Wasserabspaltungsmittel benötigt, welches dem Phosgen bei der Isocyanid-Synthese gleichwertig, aber weniger gefährlich zu handhaben ist.

Wir haben gefunden, daß Isocyanide (3) sich aus *N*-monosubstituierten Formamiden (1) mit Diphosgen [Perchlor(methylformiat)] (2)^[3] als Dehydratisierungsmittel mit vorzüglichen Ausbeuten darstellen lassen (vgl. Tabelle 1).

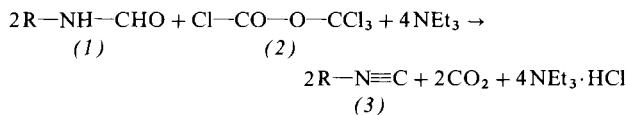


Tabelle 1. Synthese von Isocyaniden (3) mit Diphosgen (2).

Isocyanid (3)	Ausbeute [%]	
	mit (2)	mit COCl_2
(3a) Methylisocyanid [a]	47	47 [1]
(3b) <i>tert</i> -Butylisocyanid [b]	97	82 [1]
(3c) Cyclohexylisocyanid	98	88 [1]
(3d) Benzylisocyanid	95	82 [1]
(3e) <i>p</i> -Methoxyphenylisocyanid	95	64 [4]
(3f) Isocyanooessigsäure-methylester	82	47 [5]
(3g) <i>N</i> -(<i>L</i> - α -Isocyano- β -phenylpropionyl)- L-phenylalanin-methylester [c]	75	51 [6]

[a] Es wird *Tri-n*-butylamin als Base und *o*-Dichlorbenzol als Lösungsmittel verwendet. Nach der Reaktion leitet man wasserfreies NH_3 durch die Reaktionsmischung. Das rohe (3a) wird bei ca. 150 Torr/50°C Badtemperatur in trocken-eis-gekühlte Fallen destilliert (vgl. [1]).

[b] Als Lösungsmittel wird *o*-Dichlorbenzol verwendet. Bei der Aufarbeitung wird mit einem Phosphatpuffer (pH ca. 5) und anschließend mit 0.5 N Natronlauge ausgeschüttelt.

[c] Die Reaktion wird bei -30°C mit *N*-Methylmorpholin als Base durchgeführt.

Diphosgen hat gute Aussichten, das Mittel der Wahl bei der Synthese von Isocyaniden zu werden, denn es ist bequemer zu handhaben und ergibt höhere Ausbeuten als Phosgen. Lediglich bei der Synthese von Isocyanomethyl-polystyrol^[17] erwies sich die zweiphasige Phosgen-Methode^[8] als ergiebiger.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit bei -30°C gehaltenem Rückflußkühler werden 0.10 mol *N*-monosubstituiertes Formamid (1), 29.0 ml (= 21.3 g, 0.21 mol) wasserfreies Triethylamin und 100 ml wasserfreies CH_2Cl_2 vorgelegt. Bei 0°C tropft man unter Rühren 6.03 ml (= 9.69 g, 0.05 mol) Diphosgen (2) in 50 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 innerhalb einer Stunde zu. Nach 25–30 min Rühren läßt man die Temperatur auf ca. 20°C ansteigen und schüttelt die Lösung mit 50 ml Wasser und 100 ml 7.5proz. NaHCO_3 -Lösung aus. Die organische Phase wird abgetrennt und über einem 4-Å-Molekularsieb getrocknet. Man zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und reinigt das rohe Isocyanid (3) durch Destillieren oder Umkristallisieren.

Eingegangen am 27. Januar 1977 [Z 659]

CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 123-39-7 / (1b): 2425-74-3 / (1c): 766-93-8 / (1d): 6343-54-0 /
- (1e): 5470-34-8 / (1f): 3154-54-9 / (1g): 59490-41-4 / (2): 503-38-8 /
- (3a): 593-75-9 / (3b): 7188-38-7 / (3c): 931-53-3 / (3d): 10340-91-7 /
- (3e): 10349-38-9 / (3f): 39687-95-1 / (3g): 61752-36-1

[1] Übersicht: *I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer, K. Offermann*, *Angew. Chem.* 77, 492 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 472 (1965).

[2] *I. Ugi, W. Betz, U. Fetzer, K. Offermann*, *Chem. Ber.* 94, 2814 (1961); *P. Hoffmann, G. Gokel, D. Marquarding, I. Ugi* in *I. Ugi: Isonitrile Chemistry*, Academic Press, New York 1971, S. 9.

[3] *H. C. Ramsperger, G. Waddington*, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 214 (1933).

[4] *K. Meyr, I. Ugi*, *Chem. Ber.* 93, 239 (1960).