

peratur: 175 (2a), 145 (2b), 185 (2c), 198 (2d), 185°C (2e)) lassen sich nur bei den Alkylderivaten die Molekül-Ionen (M^+) beobachten, bei den Arylderivaten entsprechen die Linien größter Masse den Fragment-Ionen ($M^+ - 2CO$).

Da von den Verbindungen (2) keine brauchbaren 1H -NMR-Spektren zu erhalten waren, wurden ESR-Untersuchungen an (2a), (2b) und (2e) durchgeführt. Die Spezies erwiesen sich als paramagnetisch. Suszeptibilitätsmessungen (Faraday-Methode) ergaben bei Raumtemperatur $\mu_{eff} = 1.735 \mu_B$, entsprechend einem ungepaarten Elektron. Die paramagnetische Suszeptibilität bleibt von 4.2 bis 300 K für sechs magnetische Felder (zwischen 3.50 und 13.1 kG) feldunabhängig und gehorcht dem Curie-Weiß-Gesetz ($C = 5$ K).

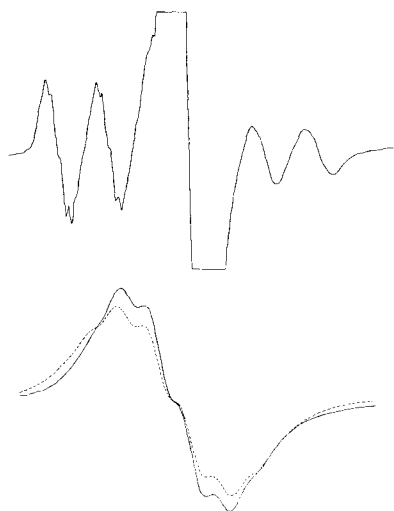


Abb. 2. ESR-Gesamtspektrum von (2a) (oben). Der untere Teil zeigt die zentrale Linie (— gemessen, ---- simuliert).

Wie Abbildung 2 zeigt, befindet sich das ungepaarte Elektron bei nur einem Molybdänkern ($^{92,94,96,98,100}Mo$ (75%), $I=0$ und $^{95,97}Mo$ (25%), $I=5/2$), anderenfalls sollte bei äquivalenten Mo-Atomen ein 11-Linienspektrum, bei Nichtäquivalenz ein 36-Linienspektrum auftreten. Die Superhyperfeinstruktur deutet auf zusätzliche Wechselwirkung des Elektrons mit magnetisch aktiven Kernen hin; Linienzahl und Intensitätsverhältnisse beweisen die Anwesenheit von sieben magnetisch äquivalenten Protonen ($a_H = 5.2$ G). Eine Wechselwirkung mit den Brückenliganden ist nicht nachzuweisen, da Substitution von OCH_3 durch OC_2H_5 und OC_6H_4Cl keine Änderung im Spektrum bewirkt ($g = 1.9537$, $a_{Mo} = 46.4$ G (2a); $g = 1.9529$, $a_{Mo} = 46.7$ G (2b); $g = 1.9530$, $a_{Mo} = 48$ G (2e)).

Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von 1.6 g (5 mmol) $\pi-C_7H_7Mo(CO)_2Br$ in 150 ml Methanol gibt man bei Raumtemperatur 280 mg (5 mmol) $NaOCH_3$. Nach 48 h wird die anfangs grüne, später gelb-grüne Lösung zur Trockne eingedunstet, der Rückstand in 30 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und in Pentan/Petrolether (300 ml, 1:1) gegeben. (2a) bleibt in Lösung und kann durch Einengen daraus in schwarzen Kristallen isoliert werden.

Eingegangen am 2. Februar 1977 [Z 667]

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 62005-82-7 / (2b): 62005-83-8 / (2c): 62005-85-0 / (2d): 62005-86-1 / (2e): 62005-84-9 / $\pi-C_7H_7Mo(CO)_2Br$: 53556-07-3

[1] M. Bochmann, M. Cooke, M. Green, H. P. Kirsch, F. G. A. Stone, A. J. Welch, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 381.

[2] G. C. Allen, M. Green, B. J. Lee, H. P. Kirsch, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 794.

[3] D. Mohr, H. Wienand, M. L. Ziegler, noch unveröffentlicht.

[4] Die Verbindung (2a) kann aus CH_2Cl_2/n -Pentan (1:1) durch langsames Abziehen des Lösungsmittels ohne Energiezufuhr kristallin erhalten werden.

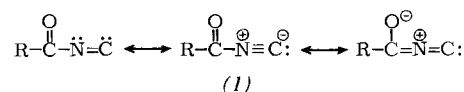
den. Sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $PT-C_1^1$ mit $a = 958.9(3)$, $b = 1049.8(4)$, $c = 2002.5(5)$ pm; $\alpha = 92.76(2)$, $\beta = 99.64(2)$, $\gamma = 95.53(2)^\circ$; $Z = 4$. Es wurden 5830 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens-AED) gemessen und in üblicher Weise korrigiert; $R = 7.5\%$.

[5] ν_{CO} (CH_2Cl_2 ; cm^{-1}): (2a) 1935 (sst), 1845 (st); (2b) 1930 (sst), 1845 (sst); (2c) 1990 (st), 1948 (sst), 1855 (sst); (2d) 1990 (sst), 1940 (sst), 1890 (sst), 1860 (sst); (2e) 1980 (s), 1935 (sst), 1855 (sst).

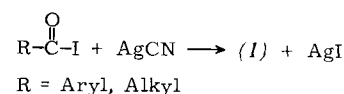
N-Acylisocyanide^[**]

Von Gerhard Höfle und Bernd Lange^[*]

Während Acylcyanide seit 1832 bekannt und gut untersucht sind^[2], konnten die isomeren N-Acylisocyanide (1) bisher weder nachgewiesen noch dargestellt werden^[3]. Diese Verbindungen sollten – im Gegensatz zu den Alkyl- und Arylisocyaniden – auch als elektrophile Carbene reagieren können, was sie zu attraktiven Partnern bei Cycloadditionen machen würde.



Die Darstellung aliphatischer und aromatischer Verbindungen des Typs (1) gelang uns nun überraschend einfach durch Umsetzung von Carbonsäureiodiden mit Silbercyanid.



Unterbricht man Folgereaktionen von (1) unmittelbar nach Verbrauch des Säureiodids durch Kühlen auf ca. $-30^\circ C$, so können z.B. N-Benzoyl- (1a) und N-Pivaloylisocyanid (1b) in Lösung IR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Beide Verbindungen zeigen in $CHCl_3$ eine intensive Isocyanidbande bei 2100 cm^{-1} und Carbonylbanden bei 1738 cm^{-1} [(1a)] und 1758 cm^{-1} [(1b)]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum^[4] von (1a) findet man ein Carbonylsignal bei 154.8 ppm und ein Signal für die Isocyanidgruppe bei 165.0 ppm. Dies und die Kopplungen $^1J_{^{13}CO, ^{14}N} = 6\text{ Hz}$ und $^2J_{^{13}CO, ^{13}CN} = 7\text{ Hz}$ beweisen die angenommene Struktur. Aus dem Vergleich mit den spektroskopischen Daten anderer Isocyanide^[5] ergibt sich, daß der Acylrest in (1) entgegen den Erwartungen die Elektronenverteilung in der Isocyanidgruppe nur wenig beeinflusst.

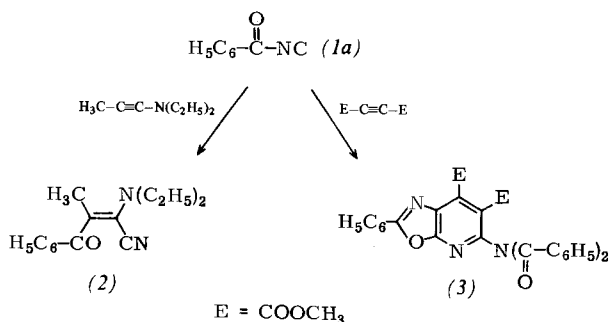
Die Isolierung von (1a) gelingt am besten durch Tieftemperatursublimation im Hochvakuum und führt mit 73 % Ausbeute zu farblosen Kristallen von intensivem isocyanidartigem Geruch. Am Schmelzpunkt bei $14^\circ C$ wandelt sich (1a) innerhalb weniger Minuten in das bekannte Trimer^[6] um, in sehr verdünnten Lösungen ist es jedoch über viele Stunden existenzfähig^[7].

Bei der Reaktion mit Methanol entsteht in guter Ausbeute Benzoessäuremethylester, mit verdünnter HCl nebeneinander Benzoessäure und N-Formylbenzamid. Die hohe Carbonylaktivierung zeigt sich auch in der raschen Umlagerung in Benzoylcyanid mit dem Acylüberträger 4-Pyrrolidinopyridin^[8] und der Acylierung von 1-Diethylaminopropin zu (2). Mit dem elektronenarmen Acetyldicarbonsäureester kommt dagegen

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Höfle, Dipl.-Chem. B. Lange
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Reaktionen Organischer Halogenverbindungen mit Silbercyanid, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 2. Mitteilung: [1].

die Neigung zu Cycloadditionen zum Zuge. In einer mehrstufigen Reaktion entsteht das 1:3-Addukt (3)^[3].



Arbeitsvorschrift

Synthese von (1a): Zu 1.7 g (12.7 mmol) AgCN (aus wäßrigen Lösungen von AgNO₃ und KCN gefällt, ohne zu pressen mit Methanol und Ether gewaschen und bei 110°C über P₂O₅ getrocknet) in 25 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ werden 1.2 g (5.2 mmol) Benzoyliodid gegeben. Nach 10 min Rühren bei 20°C werden die Silbersalze rasch abgetrennt und das Lösungsmittel bei -35°C/0.1 Torr verdampft. Aus dem gelben Rückstand sublimiert unter langsamem Aufwärmen auf 0°C bei 10⁻⁴ Torr (1a) an einen mit flüssigem N₂ gekühlten Finger; Ausbeute 0.50 g (73 %); Fp = 14°C.

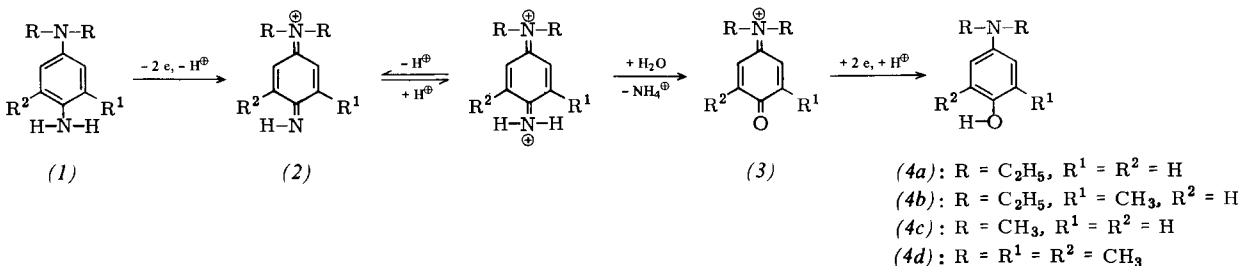
Eingegangen am 8. Februar 1977 [Z 669]

- [1] G. Höfle, Angew. Chem. 86, 679 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 676 (1974). Als 1. Mitteilung soll gelten: G. Höfle, Tetrahedron Lett. 1974, 347.
- [2] Übersicht siehe z. B. J. Thesing, D. Witzel, A. Brehm, Angew. Chem. 68, 425 (1956).
- [3] G. Höfle, Habilitationsschrift, Technische Universität Berlin 1975.
- [4] Bruker WH 270 bei 67.88 MHz; die Anreicherung in Isocyan- und Carbonylgruppe betrug 90 % ¹³C. Infolge Quadrupol-Relaxation erscheint das Triplett der Carbonylgruppe verbreitert und das Signal der Isocyangruppe als breites Singulett mit einer Halbwertsbreite von 8 Hz.
- [5] Vgl. z. B. R. W. Stephany, M. J. A. de Bie, W. Drenth, Org. Magn. Reson. 1974, 45.
- [6] J. U. Nev, Justus Liebigs Ann. Chem. 287, 303 (1895).
- [7] Wie Vorversuche ergaben, ist dieses scheinbar paradoxe Verhalten eine Folge der dritten Reaktionsordnung der Trimerisierung.
- [8] G. Höfle, W. Steglich, Synthesis 1972, 619.

Darstellung substituierter *p*-Aminophenole aus *p*-Phenylendiaminen^[**]

Von Ulrich Nickel und Klaus Kemnitz^[*]

Im Zusammenhang mit Arbeiten über den Mechanismus der Oxidation von Derivaten des *p*-Phenylendiamins^[1] haben wir die Desaminierung der Oxidationsprodukte untersucht.



[*] Dr. U. Nickel, Dipl.-Chem. K. Kemnitz
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, D-8520 Erlangen

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

Es zeigte sich, daß aus Oxidationsprodukten des Typs (2) bei pH < 6 die unsubstituierte Iminogruppe unter Bildung substituierter *p*-Chinonmonoimine (3) abgespalten wird^[2].

Diese Reaktion bietet eine einfache Möglichkeit, die oft schwer zugänglichen *N*-substituierten *p*-Aminophenole aus entsprechenden Derivaten des *p*-Phenylendiamins (1) zu gewinnen. Diese müssen dazu rasch und quantitativ zu den Chinondiimin (2) oxidiert werden und bei pH ≤ 2 nach einer Zeitspanne, die ausreicht, um das Chinondiimin vollständig in das Chinonmonoimin (3) zu überführen, wieder reduziert werden.

Um Nebenreaktionen zu vermeiden, legt man bei der Oxidation das Oxidationsmittel, bei der Reduktion das Reduktionsmittel vor. Nach der Reduktion von (3) wird durch Erhöhung des pH-Wertes das freie *p*-Aminophenol (4) gebildet, das man aus der wäßrigen Phase extrahiert.

Die *p*-Aminophenole (4a) bis (4d) wurden bisher (als Hydrochloride) mit mindestens 80 % Ausbeute dargestellt und anhand ihrer UV-, NMR- und IR-Spektren identifiziert.

Als Oxidationsmittel eignen sich Ce(SO₄)₂ und Iod, als Reduktionsmittel SnCl₂ und Iodid, so daß sich mehrere Varianten für die Präparation ergeben.

Arbeitsvorschriften

1. Eine Lösung von 22 mmol Ce(SO₄)₂ in etwa 1 N H₂SO₄ wird unter starkem Rühren mit einer wäßrigen Lösung von 10 mmol (1) versetzt^[3] und das Gemisch nach ca. 5 Sekunden in eine wäßrige Lösung von 12 mmol SnCl₂ gegeben. Man fällt Cer und Zinn mit NaOH, bringt den pH-Wert auf etwa 8, extrahiert dreimal mit *n*-Amylalkohol oder Diethylether, trocknet den Extrakt über Na₂SO₄ und engt ihn ein. Das Produkt (4) kann dann als Hydrochlorid gefällt werden. Eine schwache Rotfärbung der Lösung nach Zugabe der Lauge ist auf die teilweise Oxidation des *p*-Aminophenols durch Luftsauerstoff zurückzuführen und kann durch Arbeiten unter Stickstoff vermieden werden.

2. Es wird wie unter 1 beschrieben oxidiert, das Gemisch jedoch nach ca. 5 Sekunden in eine wäßrige Lösung von etwa 60 mmol KI gegeben. Man reduziert das gebildete Iod mit Thiosulfat, bringt den pH-Wert auf 8 und verfährt weiter wie unter 1. beschrieben. Dieses Verfahren erfordert zwar einen Arbeitsgang mehr, liefert aber weniger Hydroxide. Ein Teil des Iods kann vor der Reduktion mit Thiosulfat durch Ausschütteln mit CCl₄ zurückgewonnen werden.

3. Besonders elegant, allerdings nur in verdünnten Lösungen anwendbar, ist die Oxidation mit Iod^[1,4] und die Reduktion mit dem gebildeten Iodid: 2 mmol (1) in etwa 100 ml halbkonzentriertem Phosphatpuffer (pH = 6 bis 7) werden mit 2.1 bis 2.2 mmol KI₃ in etwa 100 ml H₂O oxidiert. Die Lösung gießt man nach etwa 30 Sekunden in 50 ml ca. 1 N HCl, wobei das Chinonmonoimin (3) durch das während der Oxidation

gebildete Iodid unter Rückbildung des Iods zum *p*-Aminophenol reduziert wird. Die Lösung wird dann wie unter 2. beschrieben aufgearbeitet.

4. Müssen die *p*-Phenylendiamin-Derivate (1) erst über die entsprechenden *p*-Nitroso-Verbindungen hergestellt wer-