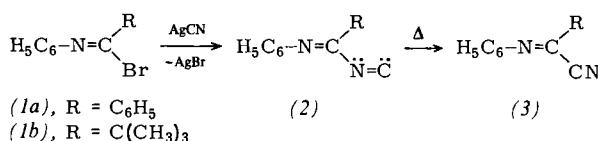


N-Imidoylisocyanide^[**]

Von Gerhard Höfle und Bernd Lange^[*]

Nach der Darstellung der ersten *N*-Acylisocyanide aus Carbonsäureiodiden und Silbercyanid^[1] stellte sich die Frage, ob strukturell verwandte Isocyanide nach dem gleichen Prinzip dargestellt werden können.

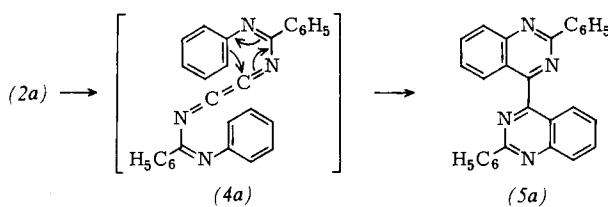
Wie wir fanden, setzen sich die *N*-Phenylimidoylbromide (*1a*) und (*1b*) in CHCl_3 rasch mit Silbercyanid zu den Imidoylisocyaniden (*2a*) bzw. (*2b*) um. Die Strukturen der Verbindungen werden durch die IR-Spektren belegt, die eine intensive Isocyanidabsorption bei 2110 bzw. 2100 cm^{-1} und eine $\text{C}\equiv\text{N}$ -Absorption bei 1632 bzw. 1660 cm^{-1} aufweisen. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum^[2] von (*2a*) findet man im erwarteten Bereich bei $\delta = 169.3$ ein Signal für die Isocyanogruppe.



Im Vergleich zu den *N*-Acylisocyaniden sind die *N*-Imidoylisocyanide in verdünnter Lösung deutlich stabiler; so wandelt sich (*2a*) erst im Laufe von Tagen, (*2b*) in mehreren Stunden in die thermodynamisch stabileren Imidocyanide (*3*) um. Engt man die Lösungen jedoch bei Raumtemperatur ein oder führt man die Umsetzung der Imidbromide in siedendem Chloroform durch, so bilden sich überwiegend die Imidoylcyanide (*3*)^[3].

Die Reinisoliierung eines *N*-Imidoylisocyanids gelang bisher nur beim Diphenylderivat (*2a*), das bei der Tieftemperaturkristallisation aus Petrolether in 85 % Ausbeute in Form gelber Kristalle erhalten wird. Es schmilzt bei 60°C und besitzt einen schwachen, aromatischen Isonitrilgeruch. Bei Raumtemperatur ist es einige Tage, bei -20°C unbegrenzt haltbar, zersetzt sich aber beim Schmelzpunkt, wobei hauptsächlich (*3a*) entsteht. Die Hydrolyse mit verdünnter HCl führt mit guter Ausbeute zu Benzanilid, die Reaktion mit Methanol überwiegend zu *N*-Phenylbenziminoester.

Die in Analogie zu den *N*-Acylisocyaniden erwartete Trimerisierung von (2) tritt unter verschiedenen Bedingungen nach Aussage der Massenspektren nicht auf. Dagegen beobachtet man bei der thermischen Umwandlung von (2a) in (3a) in wechselnden Mengen (10 bis 30 %) ein Nebenprodukt, das durch authentische Synthese als 2,2'-Diphenyl-4,4'-bischinazolin (5a) identifiziert werden konnte. Für seine Bildung nehmen wir eine Kopf-Kopf-Dimerisierung zum Heterocumulen (4a) an, das sich durch doppelten elektrocyclischen Ringschluß mit anschließender Oxidation der Trimerisierung entziehen kann^[5]. Versuche, β -Styrylisocyanide auf gleiche Weise in 2,2'-Bisisochinoline umzuwandeln, schlugen fehl.



Arbeitsvorschriften

Synthese von (2a): Zu 1.7 g (12.7 mmol) AgCN^[1] in 20 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ werden 1.34 g (5.15 mmol) N-Phenylbenzimidoylbromid gegeben. Nach 10 min Rühren bei 20°C werden die Silbersalze abgetrennt und das Filtrat bei 0°C/0.1 Torr eingedampft. Der orangefarbene Rückstand wird bei 20°C mehrmals mit Petrolether extrahiert. Aus dem bei 0°C weitgehend eingeengten Petroletherextrakt kristallisieren beim Abkühlen auf ca. -60°C 0.90 g (85%) (2a) vom Fp=60°C.

Synthese von (5a): 1.34 g (10 mmol) AgCN und 1.04 g (4.0 mmol) N-Phenylbenzimidoylbromid werden in 25 ml wasserfreiem Benzol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man nutsche die Silbersalze ab und wäscht sie mehrmals mit heißem Benzol. Die vereinigten Filtrate werden eingedampft und mit Petrolether versetzt. Dabei bleiben 0.26 g (32 %) (5a) vom Fp = 293 bis 294°C zurück. Aus der Petroletherlösung können destillativ 0.31 g (38 %) (3a) gewonnen werden.

Eingegangen am 4. Juli 1977 [Z 789]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 40168-06-7 / (1b): 63588-82-9 / (2a): 63588-83-0 / (2b): 63588-84-1 /
 (3a): 4686-14-0 / (5a): 60538-88-7 / AgCN: 506-64-9.

- [1] G. Höfle, B. Lange, Angew. Chem. 89, 272 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 262 (1977).
 - [2] Bruker WH 270 bei 67.88 MHz in CDCl_3 bei 30°C ; ^{13}C -Anreicherung in der Isocyangruppe 90%; Halbwertsbreite 10 Hz bei $\delta = 169.3$. Beim Abkühlen wird dieses Signal nach Durchlaufen einer Koaleszenz bei ca. -10°C bei -50°C durch zwei neue Signale vergleichbarer Intensität bei $\delta = 146.3$ und 157.2 ersetzt, die den E- und Z-Isomeren zugeordnet werden können. Ungewöhnlich ist, daß *beide* Signale zu hohem Feld verschoben sind. Die Möglichkeit, daß wir das im Gleichgewicht möglicherweise vorliegende Dimer (*4a*) beobachten, wird durch das Tieftemperatur-IR-Spektrum ausgeschlossen.
 - [3] In Anbetracht dieser thermischen Labilität muß die Isolierung [4] von N-Alkylderivaten der Cyanide angezweifelt werden. Die IR- und ^{13}C -NMR-Daten [4] (2120 cm^{-1} bzw. $\delta_{\text{NC}} = 157.7$) legen nahe, daß es sich um Alkylisocyanide handelt, die einer basisch katalysierten HCN-Eliminierung aus den N-Alkylderivaten entstammen.
 - [4] J. H. Boyer, J. Kooi, J. Chem. Soc. Perkin I, 1975, 1743; J. H. Boyer, J. Dunn, J. Kooi, J. Am. Chem. Soc. 98, 1099 (1976).
 - [5] Eine durch Cyanid katalysierte Dimerisierung über 2-Phenylchinazolin kann ausgeschlossen werden, da zugesetztes 2-(*m*-Tolyl)chinazolin weder verändert noch in (*5a*) eingebaut wird.

N-Acyl-N'-arylsulfonyldiazene; Nachweis und Verwendung zur Synthese von Amiden

Von Hansjürgen Gölz, Bernd Glatz, Georges Haas, Günter Helmchen und Hans Muxfeldt † [•]

Während *N,N'*-Diacyldiazene in vielen Fällen stabil und gut zugänglich sind, wurden (mit Ausnahme von Azobissulfaten) *N,N'*-Disulfonyl- und *N*-Acyl-*N'*-sulfonyldiazene (2) unseres Wissens bisher nicht beschrieben^[1]. Diese sollten aufgrund der ausgeprägten Nucleofugie der Sulfonylazogruppenbildung^[2] interessante neue Acylierungsmittel sein.

Der Nachweis einer Verbindung vom Typ (2) gelang nun im Falle des *N*-Benzoyl-*N'*-tosyldiazens (2a) (vgl. Schema 1 und Tabelle 1). Durch Oxidation des Hydrazids (1a) mit Bleitetraacetat in Gegenwart von Cyclopentadien bei -78°C

[*] Dr. H. Götz, Dr. B. Glatz, Dr. G. Helmchen [+], Prof. Dr. H. Muxfeldt †
 Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der
 Universität
 D-6900 Mainz 1, FRG. E-mail: hmu@uni-mainz.de

Pfaffenwaldring 5
D-8000 Munich 5

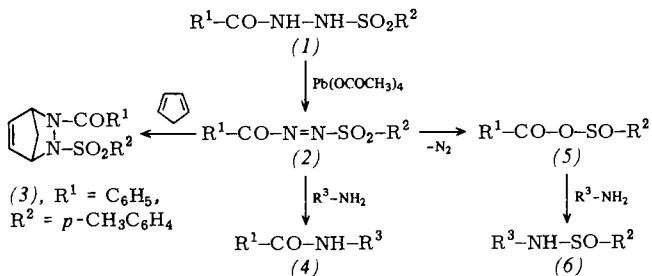
Dr. G. Haas | *
Ciba-Geigy AG

Ciba-Geigy AG
CH-4000 Basel

[+] Korrespondenzautor.

[**] Vormals Cornell University, Ithaca, N. Y.

entstand das Cycloaddukt (3)^[3] in 33 %, bei Zusatz von Bortrifluorid-Ether in 53 % Ausbeute^[4] (vgl. Arbeitsvorschrift). Zur Abschätzung der Lebensdauer von (2a) wurden die Temperatur sowie die Zeitspanne zwischen vollendeter Oxidation und Zugabe des Cyclopentadiens variiert. Durch Oxidation bei -50°C und Zugabe des Cyclopentadiens 30 min später erhielt man 40 % (3), bei -30°C und 10 min späterer Zugabe nur noch Spuren von (3). (2a) besitzt demnach unterhalb ca. -50°C eine zu seiner Isolierung ausreichende Stabilität.



Schema 1

Tabelle 1. Aus Hydraziden (1) und Benzylamin (R³ = CH₂C₆H₅) durch Oxidation mit Bleitetraacetat hergestellte Carbonsäureamide (4) und Sulfinsäureamide (6) (vgl. Arbeitsvorschrift).

Edukt	R ¹	R ²	T [°C]	Produkte	Ausb. [%]
(1a)	C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄	-60	(4a)	>98
(1b)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	25	(4a)	75 (6a) 5
(1c)	CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	-60	(4b)	77 (6b) 2
(1c)	CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	25	(4b)	51 (6b) 12
(1d)	(CH ₃) ₃ C	p-CH ₃ C ₆ H ₄	-80	(4c)	>98
(1d)	(CH ₃) ₃ C	p-CH ₃ C ₆ H ₄	-50	(4c)	89 (6b) 9
(1d)	(CH ₃) ₃ C	p-CH ₃ C ₆ H ₄	25	(4c)	28 (6b) 42
(1e)	(CH ₃) ₃ C	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	-60	(4c)	92 (6c) 5
(1e)	(CH ₃) ₃ C	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	25	(4c)	9 (6c) 76

N-Acylyl-N'-arylsulfonyldiazene (2) vermögen Amine zu acylieren. So entstehen bei Oxidation der Hydrazide (1a) bis (1e) mit Bleitetraacetat in Gegenwart von Benzylamin unterhalb -60°C in guter Ausbeute Carbonsäureamide (4)^[5], daneben in geringem Ausmaß Sulfinsäureamide (6) (vgl. Tabelle 1 und Arbeitsvorschrift). Der Anteil an (6) kann bedeutend sein, wenn man die Umsetzungen bei Raumtemperatur durchführt. Wie aus den angeführten sowie aus zahlreichen weiteren Daten^[6] hervorgeht, nimmt das Verhältnis (6)/(4) mit steigender Temperatur und steigender Raumerfüllung von R¹ und R² zu. Elektronische Effekte wirken sich vergleichsweise gering aus^[6].

Diese Resultate lassen sich entsprechend Schema 1 interpretieren. Die bei -60°C stabilen Diazene (2) reagieren mit Aminen sauber zu Carbonsäureamiden, bei höherer Temperatur konkurriert jedoch die Stickstoff-Abspaltung zu gemischten Anhydriden (5). Diese werden von Aminen bevorzugt am Schwefel angegriffen^[7]. Die überwiegende Bildung des Sulfinamids (6c) bei Raumtemperatur aus (1e) belegt diese Aussage; für den Angriff am Schwefel ist dieser Fall sterisch besonders ungünstig.

Arbeitsvorschriften

2-Benzoyl-3-tosyl-2,3-diaza-5-norbornen (3): Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 880 mg (3.03 mmol) (1a), 30.3 mmol Cyclopentadien und 1.54 mmol Bortrifluorid-Ether in 50 ml THF/Acetonitril 1/1 tropfte man während 1 h eine Lösung von 4.0 mmol Bleitetraacetat in 25 ml Dichlormethan. Nach weiteren 4 h bei -78°C ließ man während ca. 20 h auf Raumtemperatur erwärmen. Das nach Versetzen mit Ether,

Extraktion mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie Trocknen (Natriumsulfat) und Eindampfen der organischen Phase erhaltene Rohprodukt wurde an 300 g Kieselgel chromatographiert (Chloroform/Aceton 95/5, Fraktionen zu 15 ml). Aus den Fraktionen 64 bis 80 resultierten 564 mg (53 %) (3), nach Umkristallisation aus Ethylacetat/Hexan farblose Nadeln vom Fp = 148–149 °C.

Carbonsäureamide (4): Zu einer Lösung von 1.0 mmol Hydrazid (1) und 5.0 mmol Benzylamin in 10 ml THF (Temperatur siehe Tabelle 1) tropfte man während 20 min eine Lösung von 1.0 mmol Bleitetraacetat in 10 ml Dichlormethan. Nach 2 h bei derselben Temperatur versetzte man mit Ether und extrahierte mit 1 N Salzsäure, 1 N Natronlauge und Wasser. Das nach Trocknen und Eindampfen der Etherphase erhaltene Rohprodukt wurde umkristallisiert oder zur Bestimmung des Verhältnisses (4)/(6) an Kieselgel chromatographiert.

Eingegangen am 12. Juli 1977 [Z 788]

CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 3064-19-5 / (1b): 6631-28-3 / (1c): 4837-35-8 / (1d): 10565-50-1 / (1e): 63548-95-8 / (2a): 63548-96-9 / (2b): 63548-97-0 / (2c): 63548-98-1 / (2d): 63548-99-2 / (2e): 63549-00-8 / (3): 63549-01-9 / (4a): 1485-70-7 / (4b): 588-46-5 / (4c): 26209-45-0 / (6a): 6829-91-0 / (6b): 6873-90-1 / (6c): 63549-02-0 / Cyclopentadien: 542-92-7 / Benzylamin: 100-46-9.

[1] Übersichten: H. Bock, Angew. Chem. 77, 469 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 457 (1965); S. Patai: The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups. Wiley, New York 1975, Teil I und II.

[2] W. R. Bamford, T. S. Stevens, J. Chem. Soc. 1952, 4735.

[3] Alle hier beschriebenen isolierten Verbindungen wurden elementaranalytisch und spektroskopisch (¹H-NMR, IR, MS) eindeutig charakterisiert.

[4] Versuche, analog aus N,N'-Ditosylhydrazin durch Oxidation bei -75°C möglicherweise gebildetes N,N'-Ditosyldiazin mit Cyclopentadien abzufangen, waren erfolglos; vgl. [6].

[5] Carbonsäureamide sind durch Oxidation von Acylhydrazinen und N-Acyl-N'-phenylhydrazinen hergestellt worden: Y. Wolman, P. M. Gallop, A. Patchornik, J. Am. Chem. Soc. 83, 1263 (1961); H. B. Milne, W. Kilday, J. Org. Chem. 30, 64 (1964).

[6] H. Götz, Dissertation, Universität Stuttgart 1976.

[7] Entsprechend ergibt aus Natrium-p-toluolsulfinat und Benzoylchlorid in Ethanol intermedier gebildetes (5a) vorwiegend p-Toluolsulfinsäureethylester; vgl. M. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 967 (1966).

Darstellung S-isotopensubstituierter Thiocarbonylverbindungen^[**]

Von Claus-Peter Klages und Jürgen Voß^[*]

Die Möglichkeit, den Schwefel in einer Thiocarbonylgruppe durch Isotope zu substituieren, ist von beträchtlichem Nutzen für die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften und chemischen Reaktionen von Thiocarbonylverbindungen mit massen-, schwingungs-, NMR- und ESR-spektroskopischen sowie Tracer-Methoden.

Bei den üblichen Darstellungsweisen von Thiocarbonylverbindungen^[1] wird der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff, Tetraphosphordecasulfid oder Kohlenstoffdisulfid eingesetzt. Die Ausbeuten, bezogen auf diese Reagentien, sind meist gering, so daß auf diesen Wegen der Einbau der im Handel erhältlichen elementaren Schwefelisotope mühsam und sehr teuer ist.

Wir haben nun einen Weg gefunden, im Halbmikromäßstab Vertreter dreier Klassen von Thiocarbonylderivaten (Tabelle 1) unter Verwendung von elementarem Schwefel in der letzten Stufe bequem und in sehr guten Ausbeuten durch Austausch gegen Selen darzustellen.

[*] Prof. Dr. J. Voß, Dipl.-Chem. C.-P. Klages

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.