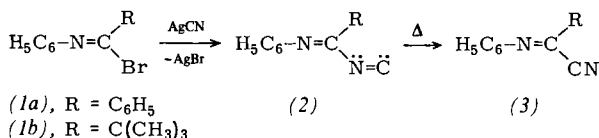


N-Imidoisocyanide^[**]

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.

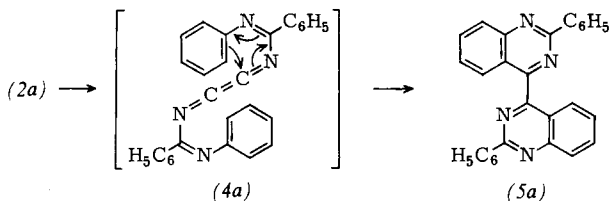
Wie wir fanden, setzen sich die N-Phenylimidoisocyanide (1a) und (1b) in CHCl₃ rasch mit Silbercyanid zu den Imidoisocyaniden (2a) bzw. (2b) um. Die Strukturen der Verbindungen werden durch die IR-Spektren belegt, die eine intensive Isocyanidabsorption bei 2110 bzw. 2100 cm⁻¹ und eine C=N-Absorption bei 1632 bzw. 1660 cm⁻¹ aufweisen. Im ¹³C-NMR-Spektrum^[2] von (2a) findet man im erwarteten Bereich bei δ = 169.3 ein Signal für die Isocyanidgruppe.



Im Vergleich zu den N-Acylisocyaniden sind die N-Imidoisocyanide in verdünnter Lösung deutlich stabiler; so wandelt sich (2a) erst im Laufe von Tagen, (2b) in mehreren Stunden in die thermodynamisch stabileren Imidoisocyanide (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 Imidoisocyanide (3)^[3].

Die Reinisolierung eines N-Imidoisocyanids 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-Phenylbenzimidester.

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'-Bisochinoline umzuwandeln, schlugen fehl.



[*] 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

[**] 4. Mitteilung über Reaktionen Organischer Halogenverbindungen mit Silbercyanid. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 3. Mitteilung: [1].

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 eingeeengten 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 nützt 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 CDCl₃ bei 30 °C; ¹³C-Anreicherung in der Isocyanidgruppe 90 %; Halbwertsbreite 10 Hz bei δ = 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 δ = 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-Alkylformimidoylisocyaniden im Gemisch mit den entsprechenden Cyaniden angezweifelt werden. Die IR- und ¹³C-NMR-Daten [4] (2120 cm⁻¹ bzw. δ_{NC} = 157.7) legen nahe, daß es sich um Alkylisocyanide handelt, die einer basisch katalysierten HCN-Eliminierung aus den N-Alkylformimidoylisocyaniden 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 Amidin

Von Hansjürgen Gözl, 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 Sulfonylazogruppierung^[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. Gözl, Dr. B. Glatz, Dr. G. Helmchen[†], Prof. Dr. H. Muxfeldt[†]
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Dr. G. Haas^[**]
Ciba-Geigy AG
CH-4000 Basel

[†] Korrespondenzautor.

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