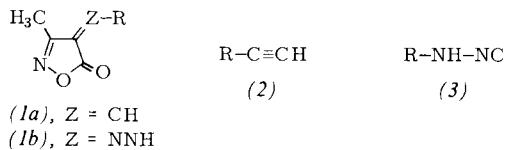
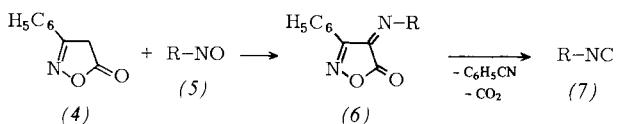


Arylmethylen-isoxazol-5(4H)-onen (*1a*) und die Erzeugung und Umlagerung der aus den Hydrazonen (*1b*) erhaltenen Isocyanamine (*3*)¹² beschrieben. Wir berichten jetzt über die Synthese bisher unbekannter Klassen von Heteroarylisoncyaniden, die auch die Herstellung sonst nur schwer zugänglicher Arylisocyanide ermöglicht.

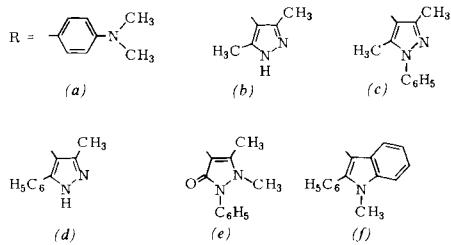


3-Phenyl-4-(*p*-dimethylaminophenyl)iminoisoxazol-5(4*H*)-on (*6a*) entsteht leicht durch Kondensation von *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (*5a*) mit 3-Phenylisoxazol-5(4*H*)-on (*4*) in Ethanol^[3]. (*6a*) zerstetzt sich am Schmelzpunkt (165°C)



unter Bildung von Benzonitril, CO₂ und *N,N*-Dimethyl-4-isocyanoanilin (*7a*). Das Isocyanid (*7a*) entsteht in fast quantitativer Ausbeute, wenn man (*6a*) im Hochvakuum bei 130–140°C in einer Sublimationsapparatur zersetzt oder in der Gasphase bei 150°C pyrolysiert. Für präparative Zwecke wird (*6a*) zweckmäßig in Toluol bei 90°C (30 h) zersetzt. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels und des Benzonitrils und Sublimation des Rückstandes bei 60°C im Vakuum entsteht das Isocyanid (*7a*) in analytischer Reinheit^[4] und 94 % Ausbeute (siehe Tabelle 1) [¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.9 (s, 6 H), 6.6 (d, *J* = 9 Hz, 2 H), 7.2 (d, *J* = 9 Hz, 2 H)].

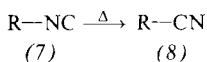
Tabelle 1. 4-Iminoisoxazolone (6) und Isocyanide (7).



Verb.	(6)		T [°C] [b]	(7)		v _{NC} [cm ⁻¹]
	Ausb. [%]	Fp [°C]		Ausb. [%]	Fp [°C]	
a	80	165	90	94	60	2120
b	62	140	100	95	135	2120
c	60	161	110	97	67	2130
d	40	101	95	95	130-132	2130
e	86	153-155	100	92	178	2120
f	54	155	100	92	99	2120

[a] Bezogen auf Nitrosoverbindungen (5). [b] Zersetzung von (6) in Toluol.

(7a) war bisher^[5, 6] nur in Mischung mit dem isomeren Nitril (8a) bekannt, und es war erklärt worden^[5], daß (7a) wegen seiner Instabilität nur IR-spektroskopisch identifiziert werden konnte. Wir finden dagegen, daß (7a) thermisch recht beständig ist. Durch Pyrolyse von (6a) oberhalb ca. 350°C in der Gasphase bildet sich eine Mischung aus (7a) und (8a), und bei 800°C erhält man nur das Nitril (8a).



In ähnlicher Weise zersetzen sich die Pyrazol- und Indolderivate (6b)–(6f) in Toluollösung in über 90 % Ausbeute zu den Isocyaniden (7b)–(7f) (Tabelle 1)^[4]. Durch Pyrolyse in der Gasphase oberhalb 500°C werden die isomeren Nitrile (8b)–(8f) erhalten. Die Verbindungen (7b)–(7f) sind die ersten Isocyanide der Pyrazol- und Indolreihe. In der Tat kennt man in der Heterocyclenchemie überhaupt nur sehr wenige Isocyanide^[7]. Die hohe Ausbeute und die äußerst einfache Arbeitsweise ermöglichen eine breite Anwendung der hier beschriebenen Methode zur Synthese von Aryl- und Heteroaryl-isocyaniden und zur Synthese der isomeren Nitrile.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (6f): Eine Suspension von 0.75 g (3.2 mmol) 1-Methyl-3-nitroso-2-phenylindol (5f) in 40 ml Ethanol wurde zu einer warmen, gesättigten Lösung von 0.52 g (3.2 mmol) (4) in Ethanol gegeben. Nach Zusatz von drei Tropfen Piperidin wurde die grüne Lösung rot-violett. Die Mischung wurde 15 min auf dem Wasserband erhitzt und dann zur Kristallisation auf 0°C abgekühlt. Die dunkelbraun-violetten Kristalle von (6f) wurden aus Ethanol/Benzol (1:1) umkristallisiert; Ausbeute 0.645 g.

Synthese von (7f). Eine Lösung von 100 mg (0.26 mmol) (6f) in 30 ml Toluol wurde 20 h auf 100°C erhitzt. Das Lösungsmittel und Benzonitril wurden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand bei 80–85°C/0.01 Torr sublimiert; Ausbeute 56 mg [$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ 10:1): $\delta = 3.66$ (s, 3 H), 7.2–7.7 (m, 9 H)].

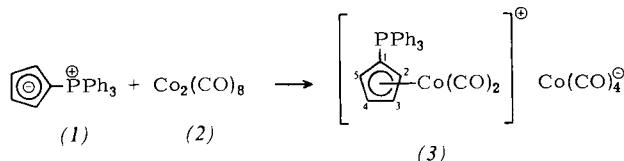
Eingegangen am 28. Juni 1978 [Z 37]

- [1] C. Wentrup, W. Reichen, Helv. Chim. Acta 59, 2615 (1976); C. Wentrup, H.-W. Winter, Angew. Chem. 90, 643 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 609 (1978).
 - [2] W. Reichen, C. Wentrup, Helv. Chim. Acta 59, 2618 (1976).
 - [3] A. Meyer, Ann. Chim. Phys. [9] 1, 252 (1914).
 - [4] Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten charakterisiert.
 - [5] E. Müller, B. Narr, Z. Naturforsch. B 16, 845 (1961).
 - [6] E. Grigat, R. Pütter, Chem. Ber. 99, 2361 (1966).
 - [7] I. Uai: Isonitrile Chemistry. Academic Press, New York 1971. S. 24ff

Synthese und Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Co}(\text{CO})_2]^+ - [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$; Cyclotrimerisation von Alkinen mit diesem Ylidkomplex^[**]

Von Norman L. Holz, Norman C. Baenziger und R. M. Flynn^[*]

Wir fanden, daß sich beim Zusammengesetzen von Triphenylphosphoniocyclopentadienid (1) und Octacarbonyldicobalt (2) in Tetrahydrofuran unter Stickstoff der neue^[1] Ylid-Metall-Carbonyl-Komplex (3) bildet (siehe Arbeitsvorschrift). Der Komplex (3) wurde durch Kristallstrukturanalyse als $[(\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Co}(\text{CO})_2]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ charakterisiert^[2].



- [*] Prof. Dr. N. L. Holy [+]
Department of Chemistry, Western Kentucky University
Bowling Green, KY 42101 (USA)
N. C. Baenziger, R. M. Flynn
Department of Chemistry, University of Iowa
Iowa City, IA 52240 (USA)

[+] Korrespondenzautor:

[**] Diese Arbeit wurde durch das WKU Faculty Research Program sowie teilweise (N. L. H.) durch den Petroleum Research Fund der American Chemical Society unterstützt.

Das Anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ist ein nahezu reguläres Tetraeder mit Bindungswinkeln zwischen 107.0(3) und 112.6(3) $^\circ$ (Durchschnitt 109.5 $^\circ$). Die Co—C_{Co}-Abstände betragen 1.751(7), 1.756(9), 1.752(8) und 1.746(8) \AA . Das Kation enthält am Co-Atom eine π -gebundene Ylidgruppe und zwei Carbonylgruppen. Die Bindungslängen gehen aus Abbildung 1 hervor. Der Winkel OC—Co—CO beträgt 94.5(3) $^\circ$. Die C—C-Abstände in der Cyclopentadienidgruppe sind nicht signifikant gegenüber denen im unkomplexierten Ylid (1) verändert. Die P—C¹-Bindung ist dagegen signifikant länger als in (1). Der Co—Co-Abstand beträgt 5.231 \AA ; überbrückende Gruppen zwischen den Co-Atomen sind nicht vorhanden. Die Struktur von (3) hat Ähnlichkeit mit der Struktur von $(\text{Me}_2\text{S}-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_3$ ^[3].

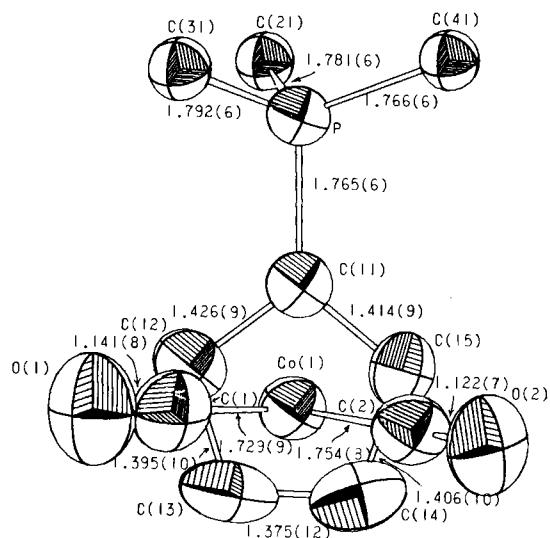


Abb. 1. Struktur des Kations $[(\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Co}(\text{CO})_2]^+$ (ORTEP-Darstellung).

Um etwaige chemische Ähnlichkeiten der analogen Komplexe (3) und $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ festzustellen, haben wir geprüft, ob Alkine von (3) cyclotrimerisiert werden^[4]. Wir fanden, daß 4-Octin sowohl von (3) (siehe Arbeitsvorschrift) als auch von in situ erzeugtem (3) [(1) + (2), 30 min Röhren, Zusatz von 4-Octin] zu Hexa-n-propylbenzol umgesetzt wird. Tolan geht in 96 % Ausbeute in Hexaphenylbenzol über; aus Tolan entstandene Nebenprodukte wurden nicht gefunden.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (3): Es muß unter Luft- und Feuchtigkeitsaus- schluß gearbeitet werden; THF und Petrolether dürfen weder Wasser noch gelösten Sauerstoff enthalten. – Eine Lösung von 1.63 g (5.0 mmol) (1) in 200 ml THF wird mit 1.50 g (4.4 mmol) (2) versetzt. Die Lösung färbt sich sofort unter Aufschäumen tief rot. Nach 0.5 h Röhren bei Raumtemperatur werden mit Petrolether 1.73 g (65 %) gelb-rote Kristalle gefällt, $\text{Fp}=110-115^\circ\text{C}$. Dreimaliges Umkristallisieren aus THF/Petrolether ergibt 0.84 g (3), gelbe Kristalle vom $\text{Fp}=120-122^\circ\text{C}$, IR (KBr): 2109, 2082, 1890 cm^{-1} .

Cyclotrimerisierung: Zu einer Lösung von 0.628 g (1.00 mmol) (3) in 25 ml wasser- und sauerstofffreiem THF werden 3.30 g (30.0 mmol) 4-Octin gegeben. Nach drei Tagen Rückflußkochen unter N_2 wird das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt an neutralem Al_2O_3 (Säule 2 cm \times 35 cm) chromatographiert. Mit Petrolether lassen sich 2.08 g (63 %) Hexa-n-propylbenzol, $\text{Fp}=94-98^\circ\text{C}$, eluieren. Es sind 68 % des Alkins umgesetzt worden. Keines der Nebenprodukte leitet

sich von 4-Octin ab. Nach Umkristallisieren steigt der Fp des Cyclotrimers auf 100–101 °C.

Eingegangen am 4. Juli 1978 [Z 33]

CAS-Registry-Nummern:

(1) (mit Ladungen): 29423-30-1 / (1): 2224-32-0 / (2): 10210-68-1 / (3): 67505-81-1 / 4-Octin: 1942-45-6 / Hexa-n-propylbenzol: 2456-68-0.

[1] Beispiele für Carbonyl-Metall-Komplexe von (1): $(\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}_5\text{H}_4)\text{M}(\text{CO})_3$ mit $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}$, W: E. W. Abel, A. Singh, G. Wilkinson, Chem. Ind. (London) 1959, 1067; J. C. Kotz, D. G. Pedrotty, J. Organomet. Chem. 22, 425 (1970); V. N. Setkina, A. Zh. Zhakaeva, G. A. Panosyan, V. I. Zdanovitch, P. V. Petrovskii, D. N. Kursanov, ibid. 129, 361 (1977); $[(\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}_5\text{H}_4)\text{M}(\text{CO})_3]^+[\text{PF}_6]^-$ mit $\text{M}=\text{Mn}$, Re: V. I. Zdanovitch, N. E. Kolobova, N. I. Vasylkova, Yu. S. Nekrasov, G. A. Panosyan, P. V. Petrovskii, A. Zh. Zhakaeva, ibid. 148, 63 (1978); vgl. auch N. L. Holy, T. E. Nalesnik, L. T. Warfield, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 13, 569 (1977).

[2] (3), monokline Kristalle, $a=9.777(2)$, $b=16.797(6)$, $c=16.799(5)$ \AA , $\beta=96.11(3)^\circ$; $Z=4$, $\rho_m(\text{Flotation})=1.52$, $\rho_{\text{d}}=1.48 \text{ g/cm}^3$, Raumgruppe $P2_1/c$, 15706 gemessene Reflexe (4823 unabhängige Reflexe, davon 3155 größer als $3\sigma_F$), FACS-I-Diffraktometer, monochromatisierte MoK_α -Strahlung, verfeinert bis $[\Sigma w(F_0 - F_c)^2 / \Sigma w F_c^2]^{1/2} = 0.0535$.

[3] V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, V. N. Setkina, A. Zh. Zhakaeva, V. I. Zdanovitch, J. Organomet. Chem. 140, 169 (1977).

[4] K. P. C. Vollhardt, Acc. Chem. Res. 10, 1 (1977); zit. Lit.

Elektrophile Aminierung von „Carbanionen“ mit *N,N*-Dialkyl-O-arylsulfonylhydroxylaminen^[**][1]

Von Gernot Boche, Nava Mayer, Michael Bernheim und Konrad Wagner^[*]

Für die elektrophile Aminierung von Nucleophilen mit X—NH₂ (X=anionische Austrittsgruppe) gibt es zahlreiche Beispiele^[2]; über die Reaktion von „Carbanionen“ (genauer: von Organometallverbindungen R'M) mit X—NR₂ wurde dagegen nur vereinzelt berichtet^[3]. Wir untersuchten systematisch die elektrophile Aminierung von R'M (3) mit den *N,N*-Dialkyl-O-arylsulfonylhydroxylaminen (1a), (1b), (2a) und (2b) zu den tertiären Aminen (4) (siehe Tabelle 1).

Die Synthese der Aminierungsreagentien (1a), (1b), (2a) und (2b) gelang durch Reaktion des entsprechenden Arylsulfonylchlorids mit Dimethyl- oder Diethylhydroxylamin (oder -hydroxylamin-hydrochlorid) und Triethylamin in Dichlormethan bei –20 bis –10°C in 60–90 % Ausbeute^[4]. Unterschiede in der Aminierungstendenz von (1a), (1b), (2a) und (2b) wurden nicht beobachtet.

Wir haben vorzugsweise solche Amine (4) synthetisiert, die durch nucleophile Substitution nicht oder nur unter drastischen Bedingungen zugänglich sind [(4cb), (4da), (4fa), (4ga), (4la)] oder deren Organometall-Vorstufen R'M (3) vergleichsweise leicht zu erhalten und „stabil“ sind. Amine von Bicyclo[1.1.0]butanen waren bisher auch durch Abbaureaktionen nicht zugänglich. Die Reaktion (3g) → (4ga) eröffnet einen allgemeinen Syntheseweg für Amine gespannter Ringsysteme.

Arbeitsvorschrift

N,N-Dimethyl-O-mesitylsulfonylhydroxylamin (1a): 5.0 g (51 mmol) *N,N*-Dimethylhydroxylamin-hydrochlorid werden bei –10°C in 40 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Dazu gibt man unter Röhren 11 g (110 mmol) Triethylamin und fügt innerhalb

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. N. Mayer, Dipl.-Chem. M. Bernheim, cand. chem. K. Wagner

Institut für Organische Chemie der Universität
Karlststraße 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Den Herren cand. chem. R. Guldner, R. Marquart und K. Sünkel sei für die Mitarbeit gedankt.