

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Neue Methode zur Phasentransfer-katalysierten Sulfodechlorierung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol^[**]

Von Markus Gisler und Heinrich Zollinger^[*]

Professor Robert Schwyzer zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Austausch von Chlor gegen den Sulfonsäure-Rest in durch $-M$ -Substituenten aktivierten Arenen ist eine wichtige technische Reaktion. Als nucleophiles Reagens dient dabei Sulfid. Ist das Aren-Derivat in Wasser unlöslich, so läuft die Sulfodehalogenierung als Zweiphasenreaktion nur an der Phasengrenze zwischen dem meist als Schmelze verwendeten Aren und dem in wäßriger Lösung befindlichen Na_2SO_3 ab. Die Umsetzungen sind deshalb langsam und erfordern ziemlich drastische Bedingungen; unerwünschte Nebenreaktionen, z. B. Reduktion von Nitrogruppen durch Sulfid, erniedrigen die Ausbeute. In siedendem wäßrigen Alkohol läßt sich die Ausbeute verbessern; so erreichte Lunt^[2] bei der Sulfodechlorierung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol 81%.

Unter den üblichen Phasentransfer-Bedingungen (Reagentien: Tetra- n -butylammoniumsulfat und K_2SO_3 ; CH_2Cl_2/H_2O -Zweiphasensystem) erhielten wir keine größere Ausbeute als mit der konventionellen Methode^[2-4].

Wir berichten hier über die Verwendung protonierter *tertiärer* Amine als Phasentransfer-Katalysatoren für die Sulfodechlorierung. Mit einigen Tri- n -alkylaminen wurden bei

Tabelle 1. Ausbeute und Reinheit von 2,4-Dinitrobenzolsulfonsäure bei der Phasentransfer-katalysierten Sulfodechlorierung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol mit Kaliumdisulfid in Gegenwart tertiärer Amine (3 h, 0–8 °C).

Amin	Ausb. [%] [a]	Reinheit [%] [a]
Tri- n -propylamin	81	96
Tri- n -butylamin	97	96
Tri- n -pentylamin	95	99
Tri- n -hexylamin	85	78
Tri- n -octylamin	76	87

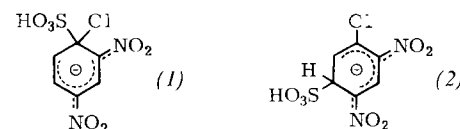
[a] Ausbeute und Reinheit wurden UV-spektroskopisch bestimmt.

[*] Prof. Dr. H. Zollinger, Dipl.-Chem. M. Gisler
Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidgenössische Technische Hochschule
Universitätsstraße 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Nucleophile aromatische Substitution. 13. Mitteilung. – 12. Mitteilung: [1].

der Umsetzung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol mit Kaliumdisulfid ($K_2S_2O_5$) zum Teil wesentlich höhere Ausbeuten und auch Reinheiten des Produktes erhalten (Tabelle 1).

Eine Reihe weiterer tertiärer Amine zeigte keinen Effekt^[5]. Offenbar spielt die Lipophilie der tertiären Amine eine Rolle: Bei Tri- n -butylamin und Tri- n -pentylamin ist sie unter den angewendeten Bedingungen optimal. Tri- n -butylamin hat außerdem den Vorteil, daß es sich leicht durch Flüssig/Flüssig-Extraktion regenerieren läßt. Tri- n -hexylamin und Tri- n -octylamin sind zu große Moleküle für die Sulfodechlorierung des 1-Chlor-2,4-dinitrobenzols; die Ausbeute nimmt mit zunehmender Länge der Alkylketten desamins wieder ab, und die Reinheit des Produktes wird durch noch anhaftendes Amin verringert. Während der Reaktion färbt sich die organische Phase rotviolett. Diese Färbung tritt auch bei Verwendung von quartären Ammoniumverbindungen sowie von Kronenethern als Phasentransfer-Katalysatoren auf. Sie wird, wie 1H -NMR-Untersuchungen zeigten, durch die Meisenheimer-Komplexe (1) oder (2) verursacht^[5].



Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 2,27 g (0,01 mol) $K_2S_2O_5$ in 10 cm³ kaltem Wasser wird mit 10 cm³ CH_2Cl_2 und 4,9 cm³ (0,02 mol) Tri- n -butylamin versetzt. Bei 0 °C wird eine frisch zubereitete Lösung von 2,03 g (0,01 mol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol in CH_2Cl_2 zugegeben, und dann wird 3 h gerührt; dabei färbt sich die organische Phase zunächst weinrot bis rotviolett und danach schwach gelb-orange. Nach Entfernung des Kühlbades werden 25 cm³ 0,8 M KOH zugegossen. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit 25 cm³ CH_2Cl_2 gewaschen und „trocken“ gesaugt. Die wäßrige Phase wird mit 25 cm³ Hexan ausgeschüttelt, mit 7 g KCl ausgesalzen und abfiltriert; Ausbeute an getrocknetem Produkt: 2,87 g (97%).

Eingegangen am 8. September 1980 [Z 692]

- [1] H. Eggimann, P. Schmid, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* 58, 257 (1975).
[2] E. Lunt, *J. Appl. Chem.* 7, 446 (1957).
[3] H. E. Fierz-David, L. Blangy: *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*. 8. Aufl. Springer, Wien 1952, S. 99.
[4] O. Lange: *Die Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation*. Verlag O. Spamer, Leipzig 1920, S. 137.
[5] H. Zollinger et al., noch unveröffentlicht. Wir danken Prof. J. F. Bunnett, University of California, Santa Cruz, für den Hinweis auf das mögliche Auftreten von (2).

Permetalliertes Methylisocyanid^[**]

Von Wolf Peter Fehlhammer, Fritz Degel und Heribert Stolzenberg^[*]

α -Metallierte Isocyanide wie $M-CX(H)-NC$ ($X=H$, CO_2R , SO_2Ar ; $M=Li$, Na , Cu) haben als vielseitige Synthone Eingang in die präparative organische Chemie gefunden.

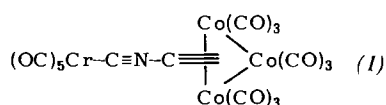
[*] Prof. Dr. W. P. Fehlhammer, Dipl.-Chem. F. Degel,
Dipl.-Chem. H. Stolzenberg
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken der Bayer AG für die Isocyanid-dichloride. – 4. Mitteilung: [7a].

den^[1]. In der Regel handelt es sich dabei um wenig charakterisierte Verbindungen, die nur bei tiefen Temperaturen handhabbar sind oder in geringer Stationärkonzentration auftreten; lediglich die silylierten Derivate $H_{3-n}(SiR_3)_nCNC$ sind isolierbar^[2].

Diesen an Hauptgruppenmetalle gebundenen Isocyaniden stellen wir nun das Übergangsmetall-Derivat (1) an die Seite, in welchem das unsubstituierte CNC-Gerüst als μ_4 -Brücke zwischen einem Chromatom und drei Cobaltatomen fungiert.

Verbindung (1), die aus $Cr(CO)_5CNCCL_3$ ^[3] und $Co_2(CO)_8$ (Molverhältnis 4:9) in 24% Ausbeute synthetisiert wird, erscheint uns in zweierlei Hinsicht bemerkenswert: als erstes „funktionelles“ Isocyanid mit einem α -ständigen acetylenischen C-Atom und als erster Nonacarbonyltricobalt-Cluster mit einer funktionellen Stickstoffgruppierung am Methylidin-C-Atom^[4].



Das IR-Spektrum von (1) setzt sich erwartungsgemäß additiv aus dem $\nu(CO)$ -Muster der $Co_3(CO)_9$ - und dem der $Cr(CO)_5$ -Einheit (Cyclohexan: 2110 vw, 2062 s, 2044 m, 1980 s, 1969 vs, 1945 vs cm^{-1}) zusammen, das die vermutlich intensitätsschwache $\nu(CN)$ -Bande verdeckt. Das Molekülion und sämtliche CO-ärmeren Molekülfragmente bis hin zur Basis-Massenlinie des CO-freien $[CrCNCCo_3]^+$ erscheinen als 15 äquidistante Liniengruppen im Massenspektrum von (1).

Nach der Röntgen-Strukturanalyse^[5] hat das Molekül im Festkörper eine kristallographische Symmetrieebene, die 13 der insgesamt 35 Atome enthält (Abb. 1). Die Abmessungen im $CCo_3(CO)_9$ -Cluster bewegen sich in der üblichen Größenordnung^[6]. Im $Cr(CO)_5$ -Teil spiegelt der *trans*-ständige CO-Ligand mit $d(Cr-C_{11})=1.860(4)$ und $d(C_{11}-O_{11})=1.159(6)$ Å gegenüber $d(Cr-C_{cis})=1.892(9)$ und $d(C-O)_{cis}=1.140(6)$ Å den *trans*-Einfluß eines typischen C-Isocyanids wider, das linear gebaut ist (Winkel $CNC=176.0(3)$, $CrCN=177.7(3)^\circ$).

An die normal lange $C \equiv N$ -Bindung (1.160(5) Å) schließt sich jedoch die auffallend kurze $N-C6$ -Bindung (1.354(5)

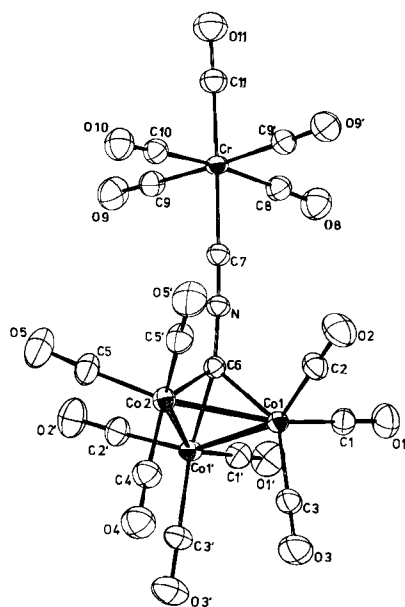
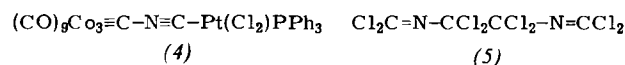
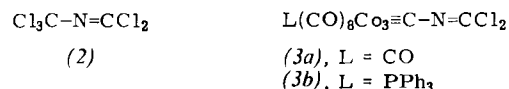


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von $(CO)_5CrCNCCo_3(CO)_9$ (1). Die Schwingungselipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit [5].

Å) an, die den sp-Charakter des Methylidin-C-Atoms deutlich zum Ausdruck bringt.

Unser Hauptaugenmerk galt schließlich der röntgenographischen Sicherung der Isocyanid-Natur von (1), da wir in einigen Fällen bereits unter mildesten Bedingungen Isocyanid \rightarrow Cyanid-Isomerisierungen beobachtet hatten^[7]. Verfeinerungsrechnungen nach der Methode der kleinsten Quadrate am Isocyanid- und am Cyanid-Isomer und ein Vergleich ihrer thermischen Parameter lassen jedoch keinen Zweifel an der Richtigkeit der getroffenen Zuordnung.

Das perchlorierte Trichlormethylisocyaniddichlorid (2)^[8a] schien einen direkten Weg zu metallreichen, CNC-verbrückten Systemen wie (1) zu weisen. In der Tat reagiert es mit überschüssigem $Co_2(CO)_8$ sofort und glatt zu (3a), jedoch nicht weiter. Auch gegenüber Organometall-Nucleophilen bestätigt sich damit die höhere Reaktivität der Chloratome in α -Stellung zur Isocyaniddichlorid-Funktion^[8]. Versuche, das (3a) zugrundeliegende Isocyanid nach den üblichen Enthalogenierungsmethoden freizusetzen^[9], schlugen fehl. Erst die unter sehr milden Bedingungen ablaufende „oxidative Dreikomponentenaddition“ von (3a) an $Pt(\eta^2-C_2H_4)(PPh_3)_2$ ergab eine zweite permetallierte Methylisocyanid-Spezies (4) mit einer schwachen IR-Absorption bei 2170 cm^{-1} [$\nu(CN)$]^[10]. Dagegen setzt sich (3a) mit $Pt(PPh_3)_3$ lediglich unter Substitution zu (3b) um.



Interessant ist, daß (2) mit $Fe_2(CO)_9$ (Molverhältnis 1:1, Tetrahydrofuran) völlig anders reagiert: Bei Raumtemperatur bildet sich unter C—C-Verknüpfung metallfreies (5), das auch durch Hochtemperaturchlorierung von Tetramethylethylendiamin oder Dimethylformamid zugänglich ist^[8a].

Eingegangen am 18. August 1980 [Z 691]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 76346-71-9 / (2): 29164-55-4 / (3a): 76346-72-0 / (3b): 76346-73-1 / (4): 76346-74-2 / (5): 29164-57-6 / $Cr(CO)_5CNCCL_3$: 68927-87-7 / $Co_2(CO)_8$: 10210-68-1 / $Pt(\eta^2-C_2H_4)(PPh_3)_2$: 12120-15-9 / $Fe_2(CO)_9$: 15321-51-4.

- [1] a) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 82, 795 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 763 (1970); Pure Appl. Chem. 51, 1347 (1979); D. Hoppe, Angew. Chem. 86, 878 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 789 (1974); T. Saegusa, Y. Ito, Synthesis 1975, 291; b) A. M. van Leusen, J. Wildeman, O. H. Oldenziel, J. Org. Chem. 42, 1153, 3114 (1977); Synthesis 1977, 501.
- [2] R. West, G. A. Gornowicz, J. Organomet. Chem. 25, 385 (1970).
- [3] W. P. Fehlhammer, F. Degel, Angew. Chem. 91, 80 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 75 (1979).
- [4] Bisher wurden lediglich die Dimethylamino-Derivate $Co_3(CO)_9CN(CH_3)_2$ und $[Co_3(CO)_9CNH(CH_3)_2][PF_6]$ erwähnt: D. Seyferth, J. E. Hallgren, P. L. K. Hung, J. Organomet. Chem. 50, 265 (1973).
- [5] Monoklin, $P2_1/m$, $Z=2$, $a=11.683(5)$, $b=10.919(8)$, $c=8.997(6)$ Å, $\beta=89.70(3)^\circ$. Automatisches Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, $AgK\alpha$ -Strahlung (0.5614 Å), 1701 unabhängige Reflexe, $R=3.51\%$ ($R_w=3.41\%$).
- [6] D. C. Miller, R. C. Gearhart, T. B. Brill, J. Organomet. Chem. 169, 395 (1979), zit. Lit.
- [7] a) B. Weinberger, W. P. Fehlhammer, Angew. Chem. 92, 478 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 480 (1980); b) F. Beck, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1980.
- [8] a) H. Holtzschmidt, E. Degener, H.-G. Schmelzer, H. Tarnow, W. Zecher, Angew. Chem. 74, 848 (1962), 80, 942 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 632 (1962), 7, 856 (1968); b) E. Kühle, ibid. 81, 18 (1969) bzw. 8, 20 (1969).
- [9] Vgl. z. B. I. Ugi: Isonitrile Chemistry. Academic Press, New York 1971.
- [10] W. P. Fehlhammer, A. Mayr, B. Olgemöller, Angew. Chem. 87, 290 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 369 (1975).