

quenz, Art der Winkelung am O-Atom) zeigen, daß es sich hierbei um H-Brückenbindungen handeln muß<sup>[7]</sup>. Wie in Abbildung 2 erkennbar ist, wird jedes Molekül **1a** im Stapel durch vier H-Brückensysteme verankert. Wie die nähere Analyse mit Molekülmodellen zeigt, ist diese günstige Wechselwirkungssituation an die alternierende Stapelung der Enantiomere von **1a** zum Racemat gebunden.

In der Projektion längs der *c*-Achse haben die Stapel von **1a** ungefähr die Form eines X. Im Kristall lagern sich diese Bauelemente mit ihren lipophilen Endgruppen (Methylgruppen der NMe<sub>2</sub>-Substituenten) aneinander, wie dies in Abbildung 3 dargestellt ist. Es entsteht so eine bemerkenswerte neuartige Festkörperstruktur, welche sowohl Strukturelemente eines gewellten Schichtgitters (Abstände der Schichtebenen 0.33 nm) als auch rautenförmige Kanäle (kurzer Durchmesser 0.7 nm, langer Durchmesser 1.4 nm) enthält.

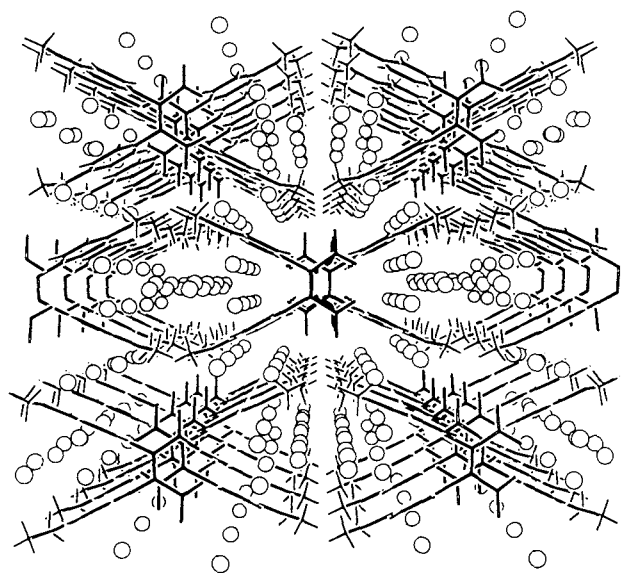


Abb. 3. Perspektivische Darstellung des Verlaufs und der Packung der Stapel von **1a** (Projektion längs der *c*-Achse) mit den Sauerstoffatomen der Kristallwassermoleküle.

Im vorliegenden Fall sind, wie Abbildung 3 zeigt, die Hohlräume mit H<sub>2</sub>O gefüllt. Die Annahme liegt nahe, daß dieses reizvolle Wirtsgitter auch andere polare oder ionische Gastmoleküle aufnehmen könnte. Entsprechende Untersuchungen wurden bereits initiiert.

Eingegangen am 9. März 1990 [Z. 3846]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

**1** (Y = CO<sub>2</sub>H, X = NH<sub>2</sub>), 128191-80-0; **1a** · 6H<sub>2</sub>O (L = DMAP), 128191-78-6; **1a** (L = DMAP), 128191-79-7; **4** (L = DMAP), 128191-81-1; **5** (L = DMAP), 128191-82-2.

[1] Mit der MNDO- und der AM1-Methode wurden für die Isomerisierung von **1** zu **2** folgende Reaktionsenthalpien berechnet: für Y = COO und X = DMAP: -26.7 (MNDO) oder -27.6 (AM1) und für Y = COO und X = NH<sub>2</sub>: -37.7 (MNDO) oder -51.1 kcal mol<sup>-1</sup> (AM1).

[2] R. Weiss, N. J. Salomon, G. E. Miess, R. Roth, *Angew. Chem.* 98 (1986) 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 917.

[3] Einzelheiten hierzu siehe R. Roth, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1989.

[4] Farblose Kristalle; Fp = 170–173 °C (Zers.); IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3400 (br, m), 1650 (sh), 1625 (vs), 1570 (m), 1210 (m), 1190 (m), 1070 (w), 1030 (w), 950 (w), 930 (w), 825 (m), 780 (w), 760 (m); <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 41.06, 109.25, 138.65, 141.72, 157.62, 166.35.

[5] Kristallstrukturdaten von **1a** · 6H<sub>2</sub>O: *M<sub>r</sub>* = 464.48, monoklin, Raumgruppe *C2/c*, *a* = 1773.5(7), *b* = 1479.7(5), *c* = 942.8(3) pm,  $\beta$  = 108.75(3)°, *V* = 2.3428 nm<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ver.}}$  = 1.32 g cm<sup>-3</sup>, MoK $\alpha$ -Strahlung (*T* = 293 K), Graphit-Monochromator, Nicolet-R3m/V-Diffraktometer. 2310 unabhängige Reflexe ( $4 < 2\theta < 52^\circ$ ), 1290 mit  $F > 5\sigma(F)$  beobachtet, 147 Parameter verfeinert. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (SHELXTL PLUS). Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden nicht berücksichtigt, die anderen Wasserstoffatome durch ein starres Modell. *R* = 0.072, *R<sub>w</sub>* = 0.085 [ $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.015 F^2$ ]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54565, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[6] W. G. Town, R. W. H. Small, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 1950.

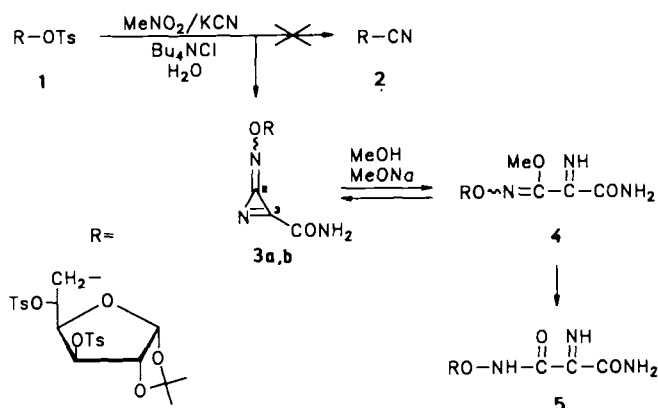
[7] R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5063.

## Stabile Azirinine? Eine Strukturberichtigung \*\*

Von Klaus Banert\*, Elisabeth Reißaus, Hans-Jörg Deiseroth, Claus Peter Kluge und Eva-Maria Peters

Professor Wolfgang Kirmse zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten W. Meyer zu Reckendorf und N. Schultz über vergebliche Versuche, das Sulfonat **1** (Ts = *p*-Toluolsulfonyl) mit Cyanid-Ionen ins kettenverlängerte Produkt **2** zu überführen<sup>[1]</sup>. Sie erhielten statt dessen in 15% Ausbeute ein Produkt mit einem Schmelzpunkt von 130–131 °C, das die überraschende Struktur **3a** haben soll. Dieses neuartige Azirinin soll bei der Behandlung mit Basen (NaHCO<sub>3</sub> in wäßrigem Aceton) in das geometrische Isomer **3b** (Fp = 180–182 °C) übergehen. Die Autoren führen zum Strukturbeweis spektroskopische Daten und Folgereaktionen von **3a** an: Mit Natriummethanolat in Methanol ergäbe **3a** hauptsächlich **3b** und in einer Nebenreaktion **4**. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen soll aus **4** ebenfalls **3b**



[\*] Dr. K. Banert, E. Reißaus

Fachbereich 8, Organische Chemie II  
der Universität-Gesamthochschule  
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

Prof. Dr. H.-J. Deiseroth [\*], C. P. Kluge [\*]

Fachbereich 8, Anorganische Chemie II  
der Universität-Gesamthochschule  
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

E.-M. Peters [\*]

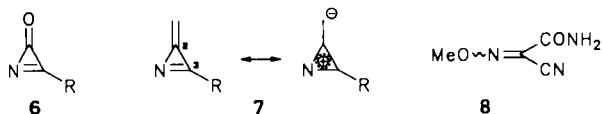
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[\*] Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Quast (Würzburg) für initiiierende Hinweise.

entstehen, während schichtchromatographische Aufarbeitung zu **5** führen soll.

Der Bericht<sup>[1]</sup> über die Synthese und Reaktionen der ersten Azirinimine<sup>[2,3]</sup> steht im Gegensatz zur bisher bekannten Chemie der 2*H*-Azirine<sup>[4]</sup>. Die gespannten Heterocyclen **3a, b** sollen überraschend stabil sein, was im scharfen Kontrast zur Instabilität steht, die für die Azirinone **6**<sup>[5]</sup> postu-



liert und für die Methylenazirine **7**<sup>[6]</sup> nachgewiesen wurde. 2*H*-Azirine zeigen gewöhnlich für C3 ein <sup>13</sup>C-NMR-Signal im Bereich  $\delta = 157\text{--}173$ <sup>[4]</sup>; bei **7** ist dieses Signal tieffeldverschoben ( $\delta = 185\text{--}188$ ), was auf die Beteiligung einer dipolaren Resonanzform hindeutet<sup>[6]</sup>. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren<sup>[11]</sup> von **3a** (C3:  $\delta = 133.5$ ) und **3b** (C3:  $\delta = 127.2$ )

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **8, 9, 11, 12** und **14** [a].

**8**: Fp = 170–172 °C (Wasser); <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 4.20$  (s; OMe), 7.93 (br. s; NH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 65.4$  (q; OMe), 108.3 (s; C≡N), 127.5 (s; C≡N), 158.7 (s; CONH<sub>2</sub>); <sup>15</sup>N-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = -278.5$  (t, <sup>1</sup>J ≈ 90 Hz; NH<sub>2</sub>),  $-102.8$  (s; C≡N),  $+45.3$  (s; NOME); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3400 (NH<sub>2</sub>), 3200 (NH<sub>2</sub>), 2240 (vw; C≡N), 1700, 1600, 1555

**9**: Fp = 130.5–132 °C (Ether); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.28$  (s; OMe), 1.43 (s; OMe), 2.49 (s; Aryl Me), 2.52 (s; Aryl Me), 4.38 (t, <sup>3</sup>J = 3.1 Hz; H<sub>4</sub>), 4.57 (m, 2H; H<sub>6</sub>), 4.75 (d, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz; H<sub>2</sub>), 4.83 (m; H<sub>5</sub>), 4.87 (d, <sup>3</sup>J = 3.1 Hz; H<sub>3</sub>), 5.86 (d, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz; H<sub>1</sub>), 6.45 (br. s; NH), 7.28 (br. s; NH), 7.35 (br. d, 2H), 7.48 (br. d, 2H), 7.65 (br. d, 2H), 7.88 (br. d, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 21.72$  (q; Aryl Me), 21.78 (q; Aryl Me), 26.08 (q; OMe), 26.44 (q; OMe), 75.15 (d), 76.60 (t; C<sub>6</sub>), 78.99 (d), 81.04 (d), 82.28 (d), 104.48 (d; C<sub>1</sub>), 111.78 (s; C≡N), 112.94 (s; OMe<sub>2</sub>), 127.86 (d), 128.12 (d), 130.30 (d), 130.36 (d), 131.84 (s), 132.21 (s), 132.59 (s), 146.20 (s), 146.24 (s), 155.92 (s; CONH<sub>2</sub>); IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3480 (NH<sub>2</sub>), 3370 (NH<sub>2</sub>), 1695 (CONH<sub>2</sub>), 1590 (CONH<sub>2</sub>), 1370

**11**: Fp = 180–183 °C (Chloroform/Ether); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.21$  (s; OMe), 1.47 (s; OMe), 2.45 (s; Aryl Me), 2.51 (s; Aryl Me), 4.14 (d, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz; H<sub>2</sub>), 4.52 (dd, <sup>2</sup>J = 13.5 Hz, <sup>3</sup>J = 2.6 Hz; H<sub>6</sub>), 4.56 (dd, <sup>2</sup>J = 13.5, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz; H<sub>6</sub>), 4.81 (dd, <sup>3</sup>J = 3.0, 1.5 Hz; H<sub>4</sub>), 5.03 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.8, 2.6, 1.5 Hz; H<sub>5</sub>), 5.09 (d, <sup>3</sup>J = 3.0 Hz; H<sub>3</sub>), 5.83 (d, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz; H<sub>1</sub>), 6.14 (br. s; NH), 6.93 (br. s; NH), 7.36 (br. d, 2H), 7.46 (br. d, 2H), 7.81 (br. d, 2H), 7.83 (br. d, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 21.46$  (q; Aryl Me), 21.65 (q; Aryl Me), 26.09 (q; OMe), 26.46 (q; OMe), 75.52 (t; C<sub>6</sub>), 76.15 (d), 80.28 (d), 81.78 (d), 82.87 (d), 104.54 (d; C<sub>1</sub>), 106.80 (s; C≡N), 112.99 (s; OMe<sub>2</sub>), 127.25 (s; C≡N), 127.67 (d), 128.30 (d), 130.40 (d), 130.45 (d), 131.67 (s), 131.98 (s), 145.86 (s), 146.35 (s), 158.46 (s; CONH<sub>2</sub>); <sup>15</sup>N-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 60 °C):  $\delta = -280.6$  (t, <sup>1</sup>J ≈ 90 Hz; NH<sub>2</sub>),  $-99.9$  (s; C≡N),  $+36.8$  (s; C≡N); IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3490 (NH<sub>2</sub>), 3370 (NH<sub>2</sub>), 1700 (CONH<sub>2</sub>), 1590 (CONH<sub>2</sub>), 1370

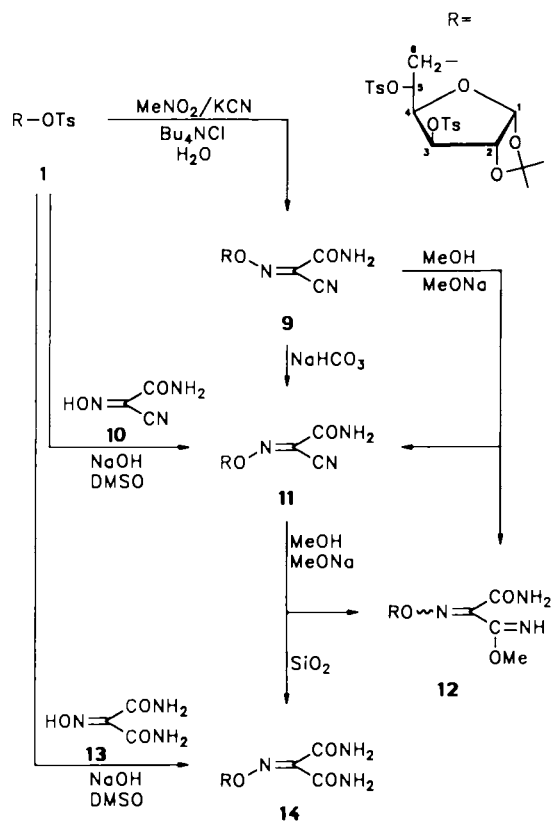
**12**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.21$  (s; OMe), 1.43 (s; OMe), 2.43 (s; Aryl Me), 2.50 (s; Aryl Me), 4.27 (d, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz; H<sub>2</sub>), 4.39 (m, 2H; H<sub>6</sub>), 4.62 (br. t, <sup>3</sup>J ≈ 2.5 Hz; H<sub>4</sub>), 4.98 (d, <sup>3</sup>J = 3.0 Hz; H<sub>3</sub>), 5.18 (m; H<sub>5</sub>), 5.49 (br. s; NH), 5.81 (d, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz; H<sub>1</sub>), 6.92 (br. s; NH), 7.34 (br. d, 2H), 7.41 (s; NH), 7.45 (br. d, 2H), 7.80 (br. d, 2H), 7.86 (br. d, 2H)

**14**: Fp = 142–143 °C (Ether/Methanol/Pentan); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.21$  (s; OMe), 1.37 (s; OMe), 2.45 (s; Aryl Me), 2.50 (s; Aryl Me), 4.33 (m, 2H; H<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>), 4.43 (dd, <sup>2</sup>J = 13.5, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz; H<sub>6</sub>), 4.50 (dd, <sup>2</sup>J = 13.5, <sup>3</sup>J = 2 Hz; H<sub>6</sub>), 4.78 (d, <sup>3</sup>J = 3.1 Hz; H<sub>3</sub>), 5.15 (br. dt, <sup>3</sup>J = 8.0, ca. 2 Hz; H<sub>5</sub>), 5.75 (br. s; NH), 5.79 (d, <sup>3</sup>J = 3.6 Hz; H<sub>1</sub>), 6.12 (br. s; NH), 6.71 (br. s; NH), 7.11 (br. s; NH), 7.35 (br. d, 2H), 7.44 (br. d, 2H), 7.77 (br. d, 2H), 7.85 (br. d, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 21.42$  (q; Aryl Me), 21.55 (q; Aryl Me), 25.95 (q; OMe), 26.22 (q; OMe), 73.67 (t; C<sub>6</sub>), 76.21 (d), 78.91 (d), 81.79 (d, 2C), 104.24 (d; C<sub>1</sub>), 112.60 (s; OMe<sub>2</sub>), 127.75 (d), 127.78 (d), 129.93 (d), 130.25 (d), 131.78 (s), 132.38 (s), 145.53 (s), 146.09 (s), 146.68 (s), 161.27 (s; CONH<sub>2</sub>), 162.07 (s; CONH<sub>2</sub>); <sup>15</sup>N-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = -280.8$  (t, <sup>1</sup>J ≈ 90 Hz; NH<sub>2</sub>),  $-268.3$  (t, <sup>1</sup>J ≈ 90 Hz; NH<sub>2</sub>),  $-2.5$  (s; C≡N); IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3490 (NH<sub>2</sub>), 3370 (NH<sub>2</sub>), 1700 (CONH<sub>2</sub>), 1680 (CONH<sub>2</sub>), 1595 (CONH<sub>2</sub>), 1575 (CONH<sub>2</sub>), 1370

[a] <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei 80 und 400 MHz, Lage der NH-Signale konzentrationsabhängig; <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bei 100.6 MHz; <sup>15</sup>N-NMR-Spektren bei 40.5 MHz, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> als externer Standard.

scheinen deshalb mit Aziriniminstrukturen kaum vereinbar. Zudem erwartet man auch die Signale für C2 bei deutlich tieferem Feld (**3a**:  $\delta = 112.3$ ; **3b**:  $\delta = 106.8$ ), wenn man z. B. mit den literaturbekannten<sup>[7]</sup> Daten von Aziridinimininen vergleicht. In der vorliegenden Arbeit werden korrigierte Strukturen der Substanzen **3a, b, 4** und **5** vorgestellt.

Bei der Modellverbindung **8**<sup>[8]</sup> bewirkt nicht ein Dreiring, sondern der Anisotropieeinfluß der Cyanogruppe<sup>[9]</sup> im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung des Oximsignals. Die <sup>13</sup>C- und die <sup>15</sup>N-NMR-Daten von **8** ähneln denen der vermeintlichen Azirinimine (Tabelle 1), denen demnach die Strukturen **9** und **11** zuzuordnen wären. Um dies zu belegen, wurde **11** unabhängig aus **10**<sup>[10]</sup>, Natriumhydroxid und **1**<sup>[11]</sup> in Dimethylsulfoxid (DMSO) (16 h, 50 °C, Ausbeute 91 %) synthetisiert<sup>[12]</sup>. Wurde **1** – wie beschrieben<sup>[1]</sup> – mit Kaliumcyanid und Tetrabutylammoniumchlorid in Nitromethan/Wasser (Zweiphasensystem, 2–4 d, 50 °C) umgesetzt, erhielt man nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung vom Edukt (SiO<sub>2</sub>, Ether/Pentan 9:1) eine Substanz (im Folgenden mit **9** bezeichnet), die durch basenkatalysierte Isomerisierung<sup>[1]</sup> (NaHCO<sub>3</sub> in Aceton/Wasser 10:1, 3 d, 60 °C) in **11** überging. Damit ist bewiesen, daß es sich bei den vermeintlichen Azirinimininen **3a, b** um die Substanzen **9** und **11** handelt<sup>[13]</sup>.  $\gamma$ -Effekte in der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie<sup>[9, 14]</sup> machen für **9** die Z- und für **11** die E-Konfiguration plausibel: Das Signal des Amid-C-Atoms erscheint für **9** bei höherem Feld als für **11**, während es sich beim Cyanid-C-Atom umgekehrt verhält.



Im IR-Spektrum zeigt **10** ebenso wie die Modellverbindung **8** eine äußerst schwache Nitrilbande. Es überrascht daher nicht, daß sich die Cyanogruppen in **9** und **11** IR-spektroskopisch nicht nachweisen lassen. Letzte Zweifel an der Struktur von **9** räumt eine Röntgenbeugungsanalyse<sup>[15]</sup> (Abb. 1) aus.

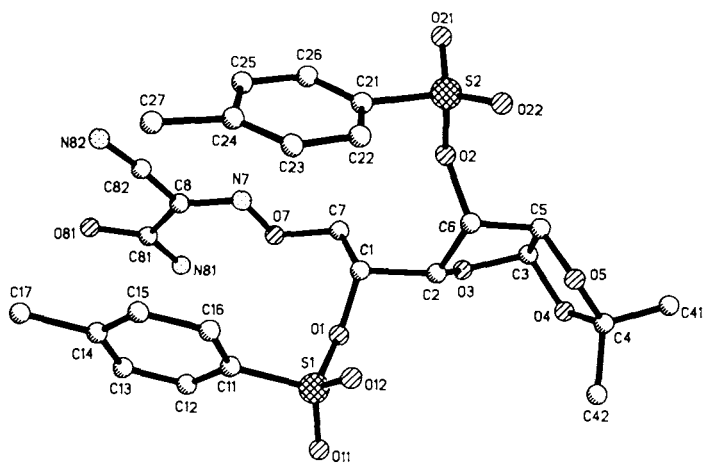
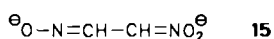


Abb. 1. Struktur von 9 im Kristall (ohne H-Atome) [15].

Mit Natriummethanolat in Methanol (0.015 M, 4 d, 37 °C) ergab **9** hauptsächlich **11** und als Nebenprodukt den Carboximidester **12**. Nach nur 24 h Reaktionszeit ließ sich ein weiteres Nebenprodukt nachweisen, dessen Anteil bei längerer Einwirkung des Methanols wieder abnahm und das bei der chromatographischen Aufarbeitung (SiO<sub>2</sub>, Ether/Dichlormethan) vollständig zersetzt wurde. <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des Rohprodukts weisen darauf hin, daß es sich um ein geometrisches Isomer des in Tabelle 1 aufgeführten Carboximidesters **12** handelt. In einer sehr langsamen Reaktion lieferte **11** mit Natriummethanolat (0.015 M, 14 d, 37 °C) das Additionsprodukt **12**. Dieses ließ sich chromatographisch (SiO<sub>2</sub>, Ether/Dichlormethan) von nicht umgesetztem **11** trennen, wobei eine weitere Verbindung entstand, die im Rohprodukt nicht enthalten war. Dabei handelte es sich um das Diamid **14**, das auch unabhängig aus **13**<sup>[17]</sup>, Natriumhydroxid und **1** in DMSO (2 d, 50 °C, Ausbeute 88%) hergestellt werden konnte. Die spektroskopischen Daten von **12** und **14** (Tabelle 1) verdeutlichen, daß den beiden Substanzen irrtümlich die Strukturen **4** und **5** zugeordnet wurden<sup>[1]</sup>. Wie das <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum zeigt, hat **14** zwei NH<sub>2</sub>-Gruppen und ein weiteres Stickstoffatom, was mit Struktur **5** nicht vereinbar ist.



Bei der Umsetzung von **1** mit Kaliumcyanid und Tetrabutylammoniumchlorid in Nitromethan/Wasser könnte – wie bereits vorgeschlagen<sup>[1]</sup> – zunächst das Kondensationsprodukt **15**<sup>[18]</sup> gebildet werden. Möglicherweise führt anschließende O-Alkylierung durch das Sulfonat **1**, nucleophiler Angriff von Cyanid am benachbarten Kohlenstoffatom sowie formale doppelte Abspaltung und Anlagerung von Wasser (Reihenfolge variabel) zu **9**.

Eingegangen am 17. November 1989,  
ergänzte Fassung am 17. Juli 1990 [Z 3638]

- [1] W. Meyer zu Reckendorf, N. Schultz, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1094–1096; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1075–1077.
- [2] Über vergebliche Versuche zum Nachweis von Azirinininen berichten: G. L'abbé, F. Godts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 748–750; G. L'abbé, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **93** (1984) 579–592.
- [3] Azirininine wurden als reaktive Zwischenstufen diskutiert und in theoretischen Arbeiten erörtert: J. H. Boyer, J. Dunn, J. Kooi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 1743–1747; J. B. Moffat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 888–890; *J. Mol. Struct.* **94** (1983) 261–265.

- [4] V. Nair, *Chem. Heterocycl. Compd.* **42** (1983) 215–332, zit. Lit.
- [5] A. Hassner, R. J. Isbister, R. B. Greenwald, J. T. Klug, E. C. Taylor, *Tetrahedron* **25** (1969) 1637–1641; A. Padwa, J. K. Rasmussen, A. Tremper, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2605–2614.
- [6] K. Banert, M. Hagedorn, *Angew. Chem.* **102** (1990) 90–92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 103–105.
- [7] H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2117–2120.
- [8] O. Diels, E. Borgwardt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **54** (1921) 1334–1343; H. Junek, M. Mittelbach, *Z. Naturforsch. B* **34** (1979) 280–282.
- [9] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1984, S. 220–222, 227.
- [10] J. M. Ross, W. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 2861–2868.
- [11] W. P. Shyluk, J. Honeyman, T. E. Timell, *Can. J. Chem.* **33** (1955) 1202–1206; H. Ohle, H. Wilcke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **71** (1938) 2316–2327.
- [12] Zur Alkylierung von **10** durch Sulfonate siehe M. M. Safta, *Rev. Roum. Chim.* **27** (1982) 133–134; *Chem. Abstr.* **101** (1984) P 6639r.
- [13] Die korrigierten Strukturen stehen auch im Einklang mit der katalytischen Hydrierung **1** von **9** und der Umsetzung **1** → **9** unter Verwendung markierter Reagentien **1** (K<sup>15</sup>N oder <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>).
- [14] Die Konfigurationen von Oximen wurden anhand der <sup>13</sup>C-NMR-Daten bestimmt: G. E. Hawkes, K. Herwig, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1017–1028; G. C. Levy, G. L. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 4897–4901.
- [15] Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer MoK<sub>α</sub>-Strahlung, λ = 0.71069 Å, T = 293 K, Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (Nr. 19), a = 7.9291(59), b = 14.2810(9), c = 27.9100(34) Å, V = 3160(3) Å<sup>3</sup>. Datenbereich –9 ≤ h ≤ 9, 0 ≤ k ≤ 17, 0 ≤ l ≤ 33, 5897 gemessene Reflexe, davon 2397 symmetrieunabhängig mit I > 3σ(I), R<sub>int</sub> = 0.117, R<sub>w</sub> = 0.092 (Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren und ohne H-Atome). Strukturlösung durch SHELXTL-PLUS. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54805, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] Die basenkatalysierte Addition von Alkoholen an elektronenarme Cyaniide wurde bereits eingehend untersucht: F. C. Schaefer, G. A. Peters, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 412–418, zit. Lit.
- [17] M. Conrad, A. Schulze, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42** (1909) 729–735.
- [18] S. Brownstein, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 2919–2921; P. A. S. Smith: *The Chemistry of Open-Chain Nitrogen Compounds, Vol. II*, Benjamin, New York 1966, S. 402–403.

## Eine neue Palladium-katalysierte Carbonylierung von aromatischen N-Chlorsulfonamiden zu Arylsulfonylisocyanaten\*\*

Von Gábor Besenyei, Sándor Németh und László I. Simándi\*

Die katalytische Hydroformylierung und verwandte Carbonylierungen an Kohlenstoffatomen, bei denen Aldehyde, Carbonsäuren und Ester entstehen, sind gut bekannt und werden in Labor und Industrie in hohem Maße genutzt. Andere wichtige Carbonylierungen sind die an Stickstoffatomen von aromatischen Aminen und Nitroverbindungen, wobei Isocyanate und deren Derivate wie Harnstoffe und Carbamate gebildet werden<sup>[1,2]</sup>, die als Bestandteile von Polyurethanharzen und Pflanzenschutzmitteln Anwendung finden. Infolge der drastischen Bedingungen, teuren Katalysatoren und manchmal unzureichenden Selektivitäten beruhen die besten Methoden zur Isocyanatsynthese immer noch auf der Phosgenierung von Aminen.

Bei der Suche nach neuen Möglichkeiten zur Synthese von Arylsulfonylisocyanaten entdeckten wir, daß die Natrium- und Kaliumsalze von aromatischen N-Chlorsulfonamiden

[\*] Prof. Dr. L. I. Simándi, Dr. G. Besenyei, Dr. S. Németh  
Central Research Institute for Chemistry  
Hungarian Academy of Sciences  
P. O. Box 17, H-1525 Budapest (Ungarn)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Nitrokémia, Balatonfüzfő, Ungarn, gefördert.