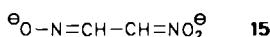


Abb. 1. Struktur von 9 im Kristall (ohne H-Atome) [15].

Mit Natriummethanolat in Methanol (0.015 M , 4 d, 37°C) ergab 9 hauptsächlich 11 und als Nebenprodukt den Carboximidester^[16] 12. Nach nur 24 h Reaktionszeit ließ sich ein weiteres Nebenprodukt nachweisen, dessen Anteil bei längerer Einwirkung des Methanolats wieder abnahm und das bei der chromatographischen Aufarbeitung (SiO_2 , Ether/Dichlormethan) vollständig zersetzt wurde. $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren des Rohprodukts weisen darauf hin, daß es sich um ein geometrisches Isomer des in Tabelle 1 aufgeführten Carboximidesters 12 handelt. In einer sehr langsam Reaktion lieferte 11 mit Natriummethanolat (0.015 M , 14 d, 37°C) das Additionsprodukt 12. Dieses ließ sich chromatographisch (SiO_2 , 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^[17], 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^[11]. Wie das $^{15}\text{N-NMR}$ -Spektrum zeigt, hat 14 zwei NH_2 -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^[11] – zunächst das Kondensationsprodukt 15^[18] 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 Aziriniminen 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] Azirinimine 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: $^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$, 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, Rom. RO 80 887 (1982) Intreprinderea Chimica Turda; *Chem. Abstr.* 101 (1984) P 6639 r.
- [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] (KC^{15}N oder $^{13}\text{CH}_3\text{NO}_2$).
- [14] Die Konfigurationen von Oximen wurden anhand der $^{13}\text{C-NMR}$ -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_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71069\text{ \AA}$, $T = 293\text{ K}$, Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), $a = 7.9291(59)$, $b = 14.2810(9)$, $c = 27.9100(34)\text{ \AA}$, $V = 3160(3)\text{ \AA}^3$. Datenbereich $-9 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 17$, $0 \leq l \leq 33$, 5897 gemessene Reflexe, davon 2397 symmetriuneabhängig mit $I > 3\sigma(I)$, $R_{\text{konv}} = 0.117$, $R_w = 0.092$ (Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren und ohne H-Atome). Strukturlösung durch SHELLXTL-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 Cyanide 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 *

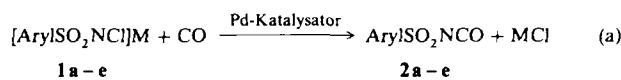
Die katalytische Hydroformylierung und verwandte Carbonylierungen an Kohlenstoffatomen, bei denen Aldehyde, Carbonsäuren und Ester entstehen, sind gut bekannt und werden in Labor und Industrie in hohem Maße genutzt. Andere wichtige Carbonylierungen sind die an Stickstoffatomen von aromatischen Aminen und Nitroverbindungen, wobei Isocyanate und deren Derivate wie Harnstoffe und Carbamate gebildet werden^[1, 2], 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, Balatonfüzfö, Ungarn, gefördert.

1 bei 20–100 °C und einem CO-Druck von 20–50 bar in CH_2Cl_2 oder 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel katalytisch zu Arylsulfonylisocyanaten **2** carbonyliert werden können [Gl. (a), M = Na, K]. Geeignete Katalysatoren sind Palladiumsalze und Komplexe wie $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{As})_2]$ und $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (dba = Dibenzylidenaceton). Die Edukte **1a–e** sowie die typischen Aus-

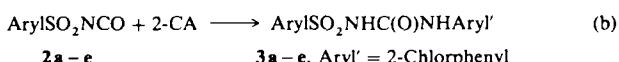


beuten für die entsprechenden Isocyanate **2a–e** sind in Tabelle 1 aufgeführt. Letztere wurden durch die starke N=C=O-Streckschwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 2250 - 2230 \text{ cm}^{-1}$ identifiziert, die direkt im Spektrum des verdünnten Produktgemis-

Tabelle 1. Ausbeute an Arylsulfonylisocyanaten **2** durch katalytische Carbonylierung von *N*-Chloraryl sulfonylamidaten ($p(\text{CO}) = 40 \text{ bar}$; Lösungsmittel CH_2Cl_2). Rechte Spalte: Durch FAB-MS ermittelte Molmassen der entsprechenden Arylsulfonylharnstoffe **3**.

1 Aryl	M	T [°C]	Katalysator/Additiv	Ausb. an 2 [%]	(M [⊕] + H) von 3
a Phenyl	K [⊕]	20	[PdCl ₂ (Ph ₃ As) ₂]	76	311
a Phenyl	Na [⊕]	20	PdCl ₂ /CH ₃ CN	71	311
b 4-Methylphenyl	K [⊕]	55	[Pd ₂ (dba) ₃]	80	325
b 4-Methylphenyl	Na [⊕]	20	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]/CH ₃ CN	72	325
c 2-Chlorphenyl	K [⊕]	20	PdCl ₂ /CH ₃ CN	76	345
d 2-Bromphenyl	K [⊕]	80	PdCl ₂ /CH ₃ CN	72	389
e 2-Naphthyl	K [⊕]	20	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]/CH ₃ CN	76	361

sches beobachtet wurde. Bei Zugabe von wenig Ethanol verschwindet die $N=C=O$ -Bande und bei $\tilde{\nu} = 3600$ und 1750 cm^{-1} erscheinen neue Banden, die auf überschüssigem Ethanol und Ethyl-*N*-arylsulfonylcarbamat beruhen. Die Ausbeuten in Tabelle 1 wurden durch Behandlung des Reaktionsgemisches mit der theoretisch erforderlichen Menge an 2-Chloranilin (2-CA) und nachfolgende Isolierung der gebildeten *N*-Arylsulfonyl-*N'*-(2-chlorphenyl)harnstoffe **3a**–**3e** ermittelt [Gl. (b)]. Die Identifizierung erfolgte durch FAB (Fast Atom Bombardement)-Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse.



Die gegenwärtig beste verfügbare Methode zur Synthese von Arylsulfonylisocyanaten beinhaltet die Phosgenierung von *N*-Arylsulfonyl-*N'*-butylharnstoffen^[3]. Reaktion (a) eröffnet einen neuen und bequemen, phosgenfreien Weg zu Arylsulfonylisocyanaten, die wichtige Zwischenprodukte bei der Synthese von Herbiziden und pharmazeutischen Produkten vom Sulfonylharnstofftyp sind.

Für Reaktion (a) sind zwei Mechanismen denkbar, entweder über ein Arylsulfonylcarbamoylchlorid oder über ein Arylsulfonylnitren als Zwischenprodukt. Die einzige uns bekannte N-Cl-Carbonylierung ist die Reaktion von *N*-Chloraraminen mit CO, die zu substituierten Carbamoylchloriden führt^[4]. Wir konnten keine Carbamoylbande ($\tilde{\nu} = 1760 - 1810 \text{ cm}^{-1}$) im Reaktionsgemisch nachweisen, was die Akkumulation eines Carbamoylchlorid-Zwischenprodukts ausschließt. Sofern dieses Zwischenprodukt gebildet wird, sollte es sofort unter Eliminierung des Alkalimetallchlorids in das

Isocyanat übergehen. Die Möglichkeit eines Nitren-Zwischenprodukts wird durch eine Arbeit gestützt, die behauptet, daß *N*-Chlor-*p*-toluolsulfonamidat eine potentielle Quelle von Tosylnitren ist^[5]. Es ist vernünftig, anzunehmen, daß ein eventuell beteiligtes Nitren an das Palladium-Ion koordiniert, welches auch einen Carbonylliganden binden könnte und so einen Weg für die Nitrenkarbonylierung in der Koordinationssphäre bereiten würde.

Experimentelles

Ein 45mL-Reaktor aus rostfreiem Stahl (Parr-Modell 4712) wurde mit 10 mL trockenem CH_2Cl_2 , 2.7 g (0.01 mol) Kalium-N-chlor-2-chlorbenzolsulfonamidat 1c [6], 70 mg PdCl_2 und 1 mL CH_3CN beschickt. Nach Spülen mit CO wurde der Reaktor bis zu einem Druck von 40 bar mit CO gefüllt. Das Gemisch wurde 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Druck wurde abgelassen, 0.5 mL der Reaktionslösung wurden zur IR-Messung mit CH_2Cl_2 auf 20 mL verdünnt. Die beobachtete intensive Bande bei 2230 cm^{-1} verschwand bei Zugabe von EtOH. Zu dem restlichen Gemisch wurden unter N_2 tropfenweise 1.2 g (0.01 mol) 2-Chloranilin gegeben. Eine heftige Reaktion fand statt, die äußere Kühlung benötigte. Eindampfen zur Trockene ergab 3.54 g eines blaßgelben Rohprodukts, das neben KCl und dem Katalysator 76 % N-(2-Chlorphenylsulfonyl)-N'-(2-chlorophenyl)harnstoff 3c und 10% 2-Chlorbenzolsulfonamid enthielt, wie durch HPLC gezeigt wurde. – IR (KBr) [cm^{-1}]: 2c: $\tilde{\nu} = 2230 (\text{v}_{\text{n}}, \text{NCO})$, 3c: $\tilde{\nu} = 1690 (\text{v CO})$, 1535 (Amid II), 1435, 1335 ($\text{v}_{\text{s}}, \text{SO}_2$), 1155 ($\text{v}_{\text{s}}, \text{SO}_2$), 755 ($\gamma \text{ CH}$), 745 ($\gamma \text{ CH}$); im Bereich von $3370 - 2820 \text{ cm}^{-1}$ dominieren die Schwingungen freier und assoziierter NH-Gruppen. MS (FAB): m/z 345 ($M^+ + \text{H}^+$, 10 %)

Eingegangen am 12. Juni 1990 [Z 4010]

- [1] W. B. Hardy, R. P. Bennett, *Tetrahedron Lett.* 1967, 961–962.
 - [2] S. Cenini, M. Pizzotti, C. Crotti in R. Ugo (Hrsg.): *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 6, Reidel, Dordrecht 1988, S. 97–198; *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. Band E4, 1983, S. 189–192, 365–367, zit. Lit.
 - [3] H. Ulrich, A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* 78 (1966) 761–768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 704–712.
 - [4] T. Saegusa, T. Tsuda, Y. Isiegawa, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 858.
 - [5] D. Carr, T. P. Seden, R. W. Turner, *Tetrahedron Lett.* 1969, 477.
 - [6] Zur Synthese von aromatischen N-Chlorsulfonamiden siehe: *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. Band IX 1955, S. 641–648; M. M. Campbell, G. Johnson, *Chem. Rev.* 78 (1978) 65–79; D. H. Bremner: *Chloramine T*, in J. S. Pizsey (Hrsg.): *Synthetic Reagents*, Vol. 6, Wiley, New York, S. 9–59.

Synthese und Struktur eines Diphosphadigalletans: ein neuartiges, basenstabilisiertes Ga_2P_2 -Ringsystem **

Von *Alan H. Cowley**, *Richard A. Jones**,
Miguel A. Mardones, *Jaime Ruiz*, *Jerry L. Atwood**
und *Simon G. Bott*

Die Suche nach neuen Halbleiter-Vorstufen trägt wesentlich zum wiedererwachten Interesse an der Synthesechemie der schwereren Elemente der Gruppen 13 und 15 bei. Abgesehen von Lewis-Säure-Base-Addukten liegt der Schwerpunkt gegenwärtig hauptsächlich auf Verbindungen des allgemeinen Typs ($R_2MER'_2$)_n (M = Ga, In; E = P, As, Sb)^[1]. Wir haben unsere Aufmerksamkeit jedoch vor kurzem Ver-

[*] Prof. A. H. Cowley, Prof. R. A. Jones, M. A. Mardones, Dr. J. Ruiz
Department of Chemistry
University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

Prof. J. L. Atwood, Dr. S. G. Bott
Department of Chemistry
University of Alabama
Tuscaloosa, AL 35486 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, der Robert A. Welch Foundation und dem U.S. Army Research Office gefördert.