

Forschung, Wissenschaft

Die Suche nach den sogenannten Estern der Knallsäure*

Dietrich Moderhack

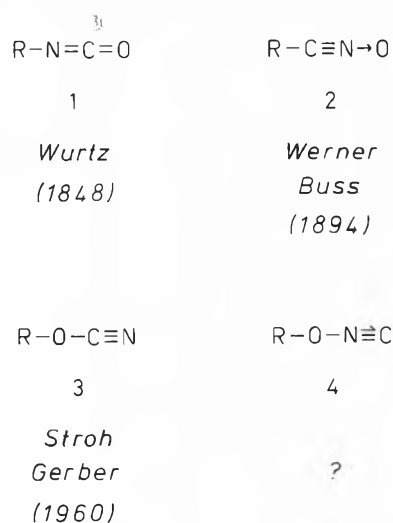
Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität, Beethovenstrasse 55, D-3300 Braunschweig

Abstract

The preparation of the so-called esters of fulminic acid (R—ONC)—a yet unknown class of compounds—has been an intriguing problem to chemists for nearly a century. This review article draws an integral picture of the various approaches which have been attempted to prepare and isolate a substance of this nature. The methods investigated originate in isonitrile chemistry; they include alkylation of inorganic fulminates, dichlorocarbene reaction (*Hofmann's* "carbylamine reaction") with O-alkylhydroxylamines, dehydrohalogenation of O-alkylformohydroximoyl halides (also dehydration of alkyl formohydroxamates), nucleophilic attack on O-alkyl-2-oxoalkanecarbohydroximoyl chlorides, and finally flash pyrolyses of 4-alkoximino- and 4-aryloximino-5(4*H*)-isoxazolones.

Einleitung

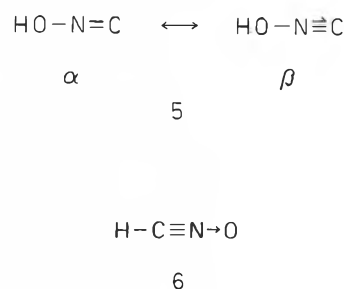
Im Gegensatz zu den seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannten Isocyansäureestern (**1**), den kurz vor 1900 entdeckten Nitriloxiden (**2**) und den inzwischen zwanzig Jahre alten Cyansäureestern (**3**) – Stoffklassen mit einer ausgedehnten Chemie [1–3] – kennen wir die strukturisomeren Titelverbindungen des Typs **4** bisher nicht (Schema 1).



Schema 1

Der vorliegende Aufsatz befasst sich mit den in der Literatur geschilderten Versuchen, Vertreter der fragli-

chen Reihe **4** zu isolieren¹. Die mit Rücksicht auf die Nomenklatur von **1** und **3** nicht konsequent erscheinende Bezeichnung «Knallsäureester» für **4**² wie auch der IUPAC-Klassenname «Fulminat» für Verbindungen mit der einwertigen Funktion —ONC [4] sind historisch bedingt: beide Termini entstammen einer Zeit, als man die Knallsäure, fussend auf den Arbeiten von *Nef* [5] und nicht zuletzt deren Würdigung durch *Wieland* [6], irrtümlicherweise als Oxim des Kohlenstoffmonoxids (**5**) ansah. Der Vergleich mit den Nitriloxiden (**2**) und insbesondere die Unvereinbarkeit des IR-Spektrums [7] der gasförmigen Substanz mit Formel **5** führten erst relativ spät (Mitte der 60er Jahre) zur Aufgabe von **5**, und zwar zugunsten der Formonitriloxid-, d. h. Blausäureoxidstruktur **6**³ (Schema 2) [8]. Knallsäureester aus heutiger Sicht sind demnach identisch mit Nitriloxiden (**2**), während die gesuchten



Schema 2

Verbindungen **4** vielmehr Abkömmlinge der (ebenfalls unbekannt) Isoform **5** [10] darstellen und deshalb richtiger Isoknallsäureester oder kurz Isofulminate genannt werden. *Nef* [5] hat diese Stoffklasse (von der Struktur her) als erster klar ins Auge gefasst und sie zugleich in die Nähe der rund drei Jahrzehnte vorher entdeckten Isonitrile gerückt.

¹ Siehe hierzu auch die Kurzübersicht in Lit. [2b], dort S.40f. und S.54.

² In der älteren Literatur auch «Knallsäureäther» und «Carbyloximäther» genannt.

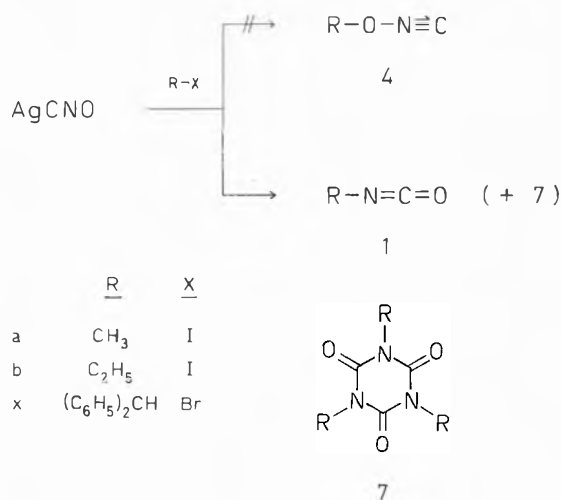
³ Hierzu «passen» die physiologischen Eigenschaften: kein Isonitril-, sondern intensiver Blausäuregeruch bei vergleichbarer Toxizität [9].

* Eingegangen am 8. September 1980.

1. Alkylierung von Knallsäure

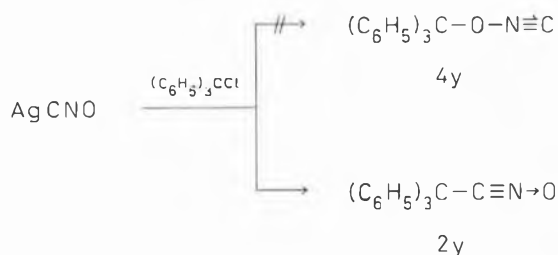
a. Schwermetallfulminate und Natriumfulminat

Während die freie, nicht explosive (!) Knallsäure (6), deren Acidität die der Blausäure um mindestens 4 Zehnerpotenzen übertrifft [7b, 11], mit Diazoalkanen wohl noch nicht zur Reaktion gebracht worden ist, haben wir Kenntnis von wiederholten Versuchen, bei Silber- wie auch Quecksilberfulminat [12] das Metall durch Alkylgruppen zu ersetzen. Solche Experimente fanden zum Teil schon statt, bevor überhaupt feststand, dass Knallsäure eine C_1 -Verbindung ist, von einer gezielten Suche nach den Estern des Typs 4 also die Rede sein kann. Nachdem erste Bemühungen in der gewünschten Richtung offenbar nicht zur Isolierung einer definierten organischen Substanz geführt hatten [13–15], erhielt *Calmels* [16] bei der Einwirkung von Methyl- bzw. Ethyliodid auf Silberfulminat als auffälligstes Produkt jeweils ein stechend riechendes Öl. Eine auf die Verwendung des zweiten Halogenids beschränkte Nacharbeitung durch *Nef* [5] machte deutlich, dass überwiegend Isocyanat (1) und dessen Trimeres, Isocyanurat (7), entstanden waren (Schema 3).



Schema 3

Daneben bestätigte *Nef* das Auftreten eines von *Calmels* wahrgenommenen Isonitrilgeruchs, glaubte jedoch nicht wie jener an das Vorliegen von Ethylisocyanid, sondern machte für den Geruch das «Äthylcarbyloxim» (4b) verantwortlich. Zugleich stellte er freilich fest, dass sich «von der nach Isonitrilen riechenden



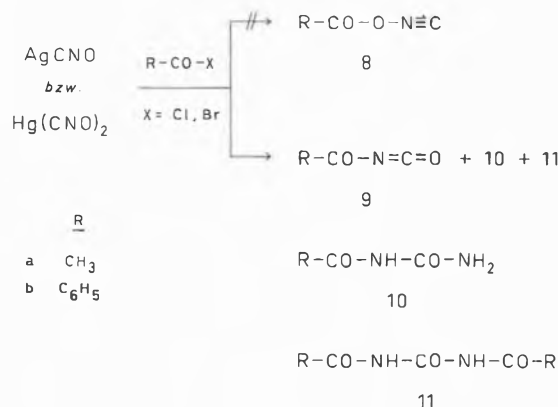
Schema 4

Substanz» im Gegensatz zu den Verbindungen 1b und 7b nur «sehr wenig» gebildet hatte.

Etwa vier Jahrzehnte später setzten *Wieland* und *Höchtlen* [17] Silberfulminat mit Benzhydrylbromid um und erhielten (als einziges Produkt) gleichfalls Isocyanat (1x)⁴. Die Autoren hatten jedoch weniger in der Absicht gehandelt, den Verbindungstyp 4 herzustellen, als vielmehr zu prüfen, ob ihre frühere Beobachtung, dass die Reaktion von Silberfulminat mit Tritylchlorid zum Nitriloxid 2y und nicht zum gesuchten Isofulminat 4y führt (Schema 4) [20], verallgemeinerungsfähig sei⁵.

Alkylierungen des ambidenten Fulminat-Ions, CNO^- , wie es etwa im Natriumfulminat vorliegt [22], finden schon in der älteren Literatur Erwähnung. Bei der Aufarbeitung eines orientierenden Ansatzes mit Kaliumethylsulfat war intensiver Isonitrilgeruch festgestellt worden, ohne dass dieser Notiz weitere Angaben folgten [13]. Demgegenüber ein gezielter Versuch, den Typ 4 zu synthetisieren, ist die nach Veröffentlichung von *Nefs* Knallsäureformel 5a [5] durchgeführte Reaktion von Natriumfulminat mit Dimethylsulfat [23]. Hierbei wurde in niedriger Ausbeute eine explosive kristalline Verbindung vom Schmp. 149° gefunden,

⁴ Über Isonitrilgeruch wird in diesem Fall keine Angabe gemacht. – Der hier und weiter oben geschilderten Isocyanatbildung an die Seite zu stellen ist übrigens das Ergebnis der Einwirkung von *Acy*lhalogeniden auf Schwermetallfulminate: es wurden dabei nicht *Acy*loxyisocyanide, d. h. die «gemischten» Anhydride des Typs 8 erhalten, sondern im wesentlichen *Acy*lisocyanate (9) und/oder davon abgeleitete Harnstoffe wie 10 und 11, und zwar sowohl bei der Behandlung von Quecksilberfulminat mit Acetylchlorid [18] und Benzoylchlorid [19] wie auch bei der Umsetzung von Silberfulminat mit Benzoylbromid [17]. Hierbei lieferte Acetylchlorid ausser wenig Isocyanat, die als Ethylurethan charakterisiert wurde, nebeneinander 9a, 10a und 11a, während die beiden Benzoylhalogenide nur den symmetrischen Harnstoff 11b ergaben.

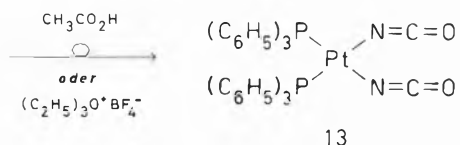
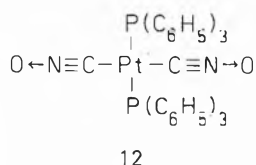


⁵ Diese in Lit. [20] beschriebene Reaktion ist vermutlich das einzige bekannte Beispiel für die gelungene Nitriloxidsynthese durch Alkylierung eines Fulminats. Der auf das gleiche Ziel gerichtete Versuch einer *Ary*lierung von Silberfulminat mit Pikrylchlorid, in neuerer Zeit von *Grundmann* und *Frommelt* [21] unternommen, scheiterte bereits an der völligen Reaktions-trägheit des Ausgangsgemisches.

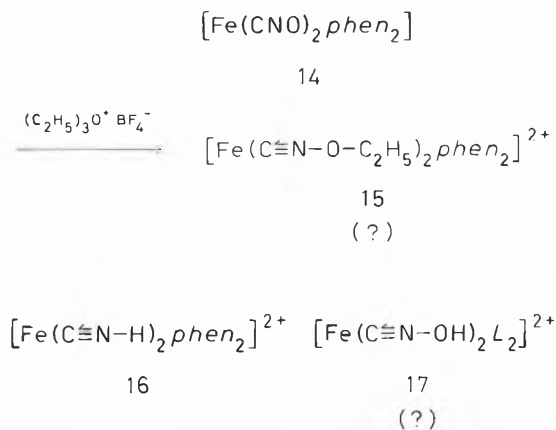
die zwar die Elementarzusammensetzung des Esters **4a** aufweist, jedoch dessen dreifaches Molekulargewicht besitzt. Analog verlief die Umsetzung mit Diethylsulfat, in beiden Fällen übrigens unter Entwicklung von Isonitrilgeruch. Die Struktur der Festprodukte harret noch der Klärung.

b. Fulminato-Komplexe

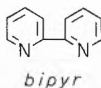
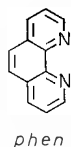
Beck hat im Rahmen seiner umfangreichen Arbeiten zur Chemie des koordinierten Fulminato-Liganden [24] versucht, Isoknallsäure (**5**) und ebenso ihre Ester (**4**) am Platin zu stabilisieren [10a]. Nach Behandlung des (in Chloroform gelösten) Komplexes **12** mit Essigsäure sowie mit Triethylxonium-tetrafluoroborat wurde nicht die am Sauerstoff protonierte bzw. ethylierte Verbindung gefasst, sondern als Ergebnis einer leicht eintretenden Isomerisierung des Fulminato-Liganden in beiden Fällen der Isocyanato-Komplex **13** (Schema 5). Dieser Befund stellt im übrigen die Richtigkeit der in Lit. [2b]⁶ enthaltenen, nicht näher belegten Angabe über die Bildung des Komplexes **15** durch Alkylierung



Schema 5



L = phen,
bipyr



Schema 6

⁶ Dort S. 41.

von **14** nachhaltig in Frage (Schema 6). Bemerkenswert erscheint ferner, dass die protonierte Form von **12** nicht nachzuweisen war. Die Feststellung, der zufolge ein komplexes Ion wie **16** (mit Hydrogenisocyanid als Liganden) in saurer Lösung vorliegt [25], hatte Beck bewogen, an die Existenz auch von **17** zu glauben [26]. Diese Annahme hat sich jedoch experimentell wohl nicht bestätigen lassen.

Bei einer Rückschau auf die in diesem Kapitel beschriebenen Befunde verdient zweierlei festgehalten zu werden:

a. Anders als bei Silbercyanid erfolgt bei Silberfulminat in erheblichem Umfang, wenn nicht sogar ausschliesslich, C-Substitution. Dies zeigt die Bildung des Nitriloxids **2y**.

b. Zieht man in Betracht, dass Nitriloxide (**2**) zu Isocyanaten (**1**) umgelagert werden können [27], ist nicht ausgeschlossen, dass auch dort, wo bei Alkylierungen (und Acylierungen) der Schwermetallfulminate Isocyanate (**1, 9**) bzw. Harnstoffe (**10, 11**) isoliert worden sind, zunächst eine Substitution am Kohlenstoff stattfindet. Doch erfordert die Aufstellung von Regeln zur Alkylierung von Metallfulminaten noch eingehende Untersuchungen an Alkalifulminaten. Dies haben bereits Grundmann und Grünanger in ihrer Monographie [2b] betont⁷.

2. Die Hofmannsche Isonitril-Reaktion mit O-Alkylhydroxylaminen

Nachdem erste Alkylierungsversuche am Silberfulminat nicht das gewünschte Resultat (**4**) gebracht hatten [5, 16], erschien zunächst Nef die Isonitril-Reaktion nach Hofmann aussichtsreich. In der Tat reagierte ein Gemisch von O-Benzylhydroxylamin (**18c**), Chloroform und alkoholischer Kalilauge äusserst heftig unter Entwicklung von starkem Isonitrilgeruch [5]. Die Aufarbeitung liess indessen erkennen, dass der hierfür in Frage kommende Stoff **4c** «nur in ganz geringer Menge entstanden» war; rund 70% des eingesetzten Hydroxylamins **18c** wurden unverändert zurückgewonnen. Dies veranlasste wenig später Nefs Mitarbeiter Biddle, den Versuch unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Ausbeuten an Isonitril bei Verwendung von festem Alkalihydroxid allgemein steigen, zu wiederholen [28]. Als Produkte wurden diesmal neben nur 10% **18c** Benzylalkohol und Dibenzylether gefunden, jedoch war das nach Isonitril riechende Material wiederum nur in so geringer Menge gebildet worden, dass seine Identifizierung mit den Methoden der damaligen Zeit nicht gelang.

Scheidet demnach die vorliegende Methode als präparativer Zugang zu **4** aus, kann sie zur analytischen Erkennung der Funktion $-\text{ONH}_2$ wohl eher herangezogen werden: ausser von dem durch Biddle noch ge-

⁷ Dort S. 64.

testeten O-Methylhydroxylamin (**18a**) [29] ist von O-(2-Hydroxyethyl)hydroxylamin [30] eine positive Isonitril-Reaktion berichtet worden.

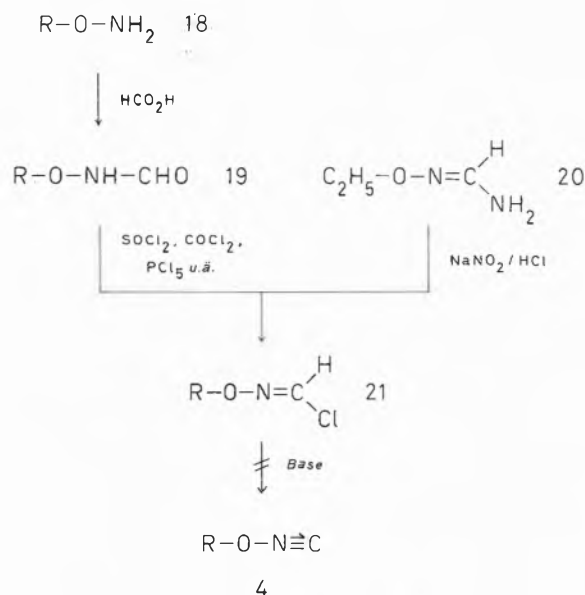
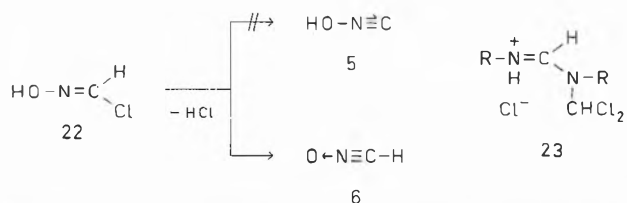
3. Versuche zur α -Eliminierung von Hydrogenchlorid bei O-Alkylformohydroximoylchloriden

Anstöße, O-alkylierte Formohydroximoylchloride (**21**) zu untersuchen, welche ja Zwischenstufen der Hofmann-Reaktion mit **18** sind, gingen unzweifelhaft von *Nef* aus, dem bei der Behandlung des aus N-Ethoxyformamidin (**20**) erhaltenen Vertreters **21b** mit konz. Alkalilauge starker Isonitrilgeruch aufgefallen war [5]. Als entscheidendes Ergebnis sowohl seines eigenen, nicht weiter verfolgten Versuchs als auch der bald darauf von *Biddle* durchgeführten Experimente mit den aus den entsprechenden Formohydroxamsäureestern **19** bereiteten Verbindungen **21a** [29, 31] und **21c** [28] muss freilich die überraschende Feststellung einer beträchtlichen Reaktionsträgheit gelten: im Gegensatz zur Knallsäure-Vorstufe Formohydroximoylchlorid (**22**), welche bemerkenswert leicht Hydrogenchlorid abspaltet, gelang dies bei den O-substituierten Chloriden **21** in keinem Fall (Schema 7). So fand *Biddle* die Verbindung **21c** gegenüber verd. Alkalien beständig und sprach darauf vom «merkwürdigen Einfluss» des Ersatzes des O-ständigen Wasserstoffs in **22** durch Alkylgruppen⁸.

Erst alkoholisches Natriumethoxid oder festes Kaliumhydroxid bewirken bei den Chloriden **21** eine Reaktion, bei der es allerdings, ohne dass Isonitrilgeruch aufzutreten braucht, zur Spaltung der O-N-Bindung kommt (bei **21c** wurden Benzylalkohol neben Dibenzylether und Ammoniak [28], bei **21a** Oxal-bis(imidsäuremethylester) und Cyanoformimidssäure-methylester ne-

⁸ Der Autor konnte seinerzeit noch nicht wissen, dass die leichte Abspaltung von Hydrogenchlorid bei **22** keine 1,1-Eliminierung darstellt, sondern eine 1,3-Eliminierung. Die ebenso glatt verlaufenden Additionen an der freien Knallsäure (6) werden mit Hilfe von *Huisgens* Konzept der 1,3-dipolaren Reaktivität von Nitriloxiden (2) [32] als der umgekehrte Vorgang verstanden.

An dieser Stelle sei vergleichshalber auch in Erinnerung gebracht, dass Verbindungen mit der Struktur $R-N=CH-Cl$, d.h. Formimidoylchloride, so reaktiv sind, dass sie bereits während ihrer Herstellung aus den betreffenden Formamiden und anorganischem Säurechlorid (in Abwesenheit von Basen) mit den noch nicht vom Säurechlorid erfassten Amidmolekeln sofort weiterreagieren. Dies führt zu dem in vielen Fällen isolierbaren Amidiniumsalz **23** [33], das übrigens auch bei der Addition von trockenem Hydrogenchlorid an Isonitrile wie an wasserfreie Blausäure ($R = H$) entsteht.

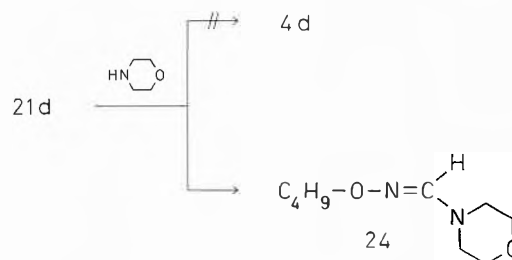


R		R	
a	CH ₃	e	C(CH ₃) ₃
b	C ₂ H ₅	f	C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅
c	CH ₂ C ₆ H ₅	g	C(CH ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃
d	C ₄ H ₉		

Schema 7

ben Kaliumcyanid, -cyanat und -oxalat gefunden [31]). Angesichts dieser Befunde bezweifelte *Biddle* schliesslich, dass es gelingen werde, die Ester **4** durch so energische Methoden wie die zur Abspaltung von Hydrogenchlorid aus **21** versuchten zu synthetisieren; es sei denn, die Tendenz zum Zerfall der Molekeln könne, wie er sich ausdrückt, bedeutend verringert werden [28].

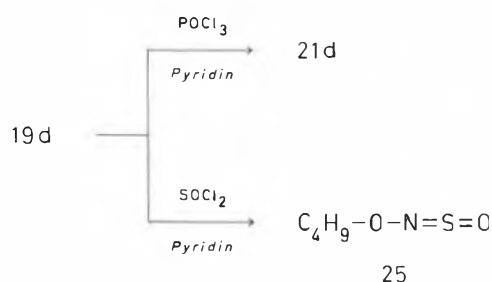
Sechs Jahrzehnte später griff man das Problem der Dehydrochlorierung von **21** noch einmal auf: *Schultze*, aus dem Arbeitskreis von *Bredereck*, startete im Rahmen seiner Dissertation [34] eine eingehende Untersuchung des Vertreters **21d**. Da inzwischen von anderer Seite die Wasserabspaltung bei N-monosubstituierten Formamiden durch gleichzeitige (!)⁹ Einwirkung von Acylierungsreagenzien und tertiären Aminen zur wichtigsten Isonitrilsynthese entwickelt worden war [35],



Schema 8

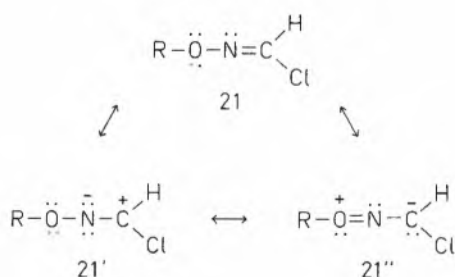
⁹ Vgl. Anmerkung ⁸.

sollte einem solchen Verfahren auch der Formohydroxamsäureester **19d** unterworfen werden. Folgendes stellte sich heraus: parallel zu den früheren Beobachtungen von *Biddle* greifen sowohl Triethylamin als auch Pyridin das Chlorid **21d** nicht an. Dagegen kommt es bei der Einwirkung der sekundären Base Morpholin in langsamer Reaktion zur Substitution des Chlors (**24**) (Schema 8). Da der entscheidende Schritt **21d** → **4d** nicht abläuft, verwundert es wenig, dass der geplante Eintopfansatz mit **19d** und Phosphor(V)-oxidchlorid/Pyridin nur bis zur Stufe **21d** führte¹⁰. Wurde demgegenüber mit Thionylchlorid/Pyridin gearbeitet, erhielt man in 76%iger Ausbeute N-Sulfinyl-O-butylhydroxylamin (**25**) (Schema 9)¹¹.



Schema 9

Die unerwartet hohe Stabilität des Verbindungstyps **21** ist in jüngster Zeit auch *Stowell* und *Christenson* [36] aufgefallen; die Autoren hatten die O-tert-alkylsubstituierten Chloride **21e-g** (Schema 7) sowie die betreffenden Bromide (Br statt Cl) in Händen¹². Als Erklärung der Reaktionsträgheit diente die Grenzstruktur **21'**, welche zeigt, dass der Sauerstoff dem polarisierenden Effekt des Stickstoffs (**21'**) entgegenwirkt



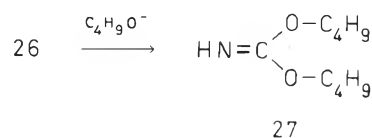
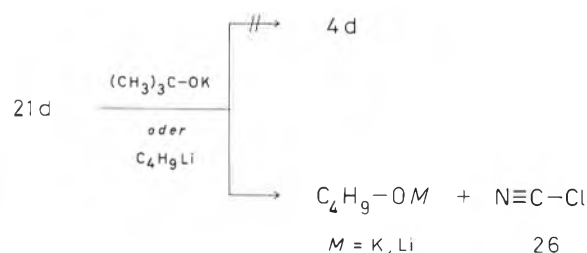
Schema 10

¹⁰ Siehe hierzu auch das Verhalten der Ester **19e-g** gegenüber Phosgen/Triethylamin [36]; neben den Chloriden **21** trat in geringer Menge eine unbeständige Verbindung mit einer IR-Absorption bei 2240 cm^{-1} auf. Dass diese, wie die Autoren vorschlagen, von **4** herrührt, ist angesichts der um 2090 cm^{-1} schwankenden Bande von Amidinen der Isoknallsäure, $\text{R}_2\text{N}=\text{N}=\text{C}$ [37], unwahrscheinlich. – Bei einem eigenen Ansatz mit **19d** und Phosgen/Triethylamin wurden u. a. Isonitrilgeruch und eine schwache Absorption bei etwa 2160 cm^{-1} beobachtet [D. M., unveröffentlicht].

¹¹ N-Sulfinylamine sind neuerdings als Quelle für klassische Isonitrile empfohlen worden [38], die Herstellungsmethode besteht in der Einwirkung von Chloroform und festem Kaliumhydroxid in Gegenwart eines Kronenethers. Die eventuelle Übertragung dieses Verfahrens auf den vorliegenden Fall (**25**) hat allerdings wohl wenig Aussicht auf Erfolg.

(Schema 10). Dadurch ist nicht nur der nucleophile Angriff am Kohlenstoff erschwert, sondern auch eine Stabilisierung der bei Protonablösung resultierenden negativen Ladung nicht gegeben. Dieser Betrachtung verleihen die Autoren Gewicht durch den Vergleich von ^{13}C -NMR-Daten, d. h. Messergebnissen, die zur Reaktivität von Verbindungen sehr häufig parallel laufen: das Signal des sp^2 -Kohlenstoffs in **21e-g** sowie bei den zugehörigen Bromiden ist dem Signal des betreffenden Kohlenstoffs von Vinylchlorid bzw. Vinylbromid, ähnlich unreaktiven Stoffen, benachbart. Dagegen absorbiert das sp^2 -C-Atom eines reaktionsfreudigen Carbonimidoylchlorids in der Nähe von dem eines Carbonsäurechlorids.

Nachdem *Schultze* [34] erkannt hatte, dass die zur Isonitrilherstellung üblichen Basen das Chlorid **21d** nicht angreifen, ging er zu Kalium-tert-butoxid und metallorganischen Reagenzien, nämlich Phenyllithium und Tritylnatrium, über. Beim Ansatz mit der letztgenannten Verbindung, deren Verwendung durch die Synthese eines N-Isonitrils (N-Isocyanobenzaldimin) durch *Hagedorn* und Mitarbeiter [39] angeregt worden war, trat Isonitrilgeruch auf; zugleich wurde eine sehr schwache Absorption bei 2240 cm^{-1} registriert, jedoch eher für eine Nitrilbande gehalten¹³. Wenig später teilten *Grundmann* und *Richter* [40] ohne Angabe experimenteller Einzelheiten mit, dass starke Basen wie Kalium-tert-butoxid oder Butyllithium die Verbindung **21d** unter O-N-Spaltung (s. o.) abbauen; das dabei freigesetzte, IR-spektroskopisch nachgewiesene Chlorcyan (**26**) reagiere mit dem anwesenden Butoxid



Schema 11

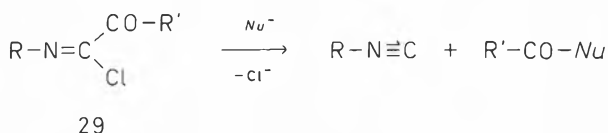
¹² Beide Halogenide blieben bei wochenlangem Kontakt mit Wasser unverändert; selbst Behandlung mit Chinolin bei 100°, mit Natronlauge bei 25°, mit Natriumhydrid in Heptan und mit ethanolischer Silbernitratlösung erlaubte eine weitgehende Rückgewinnung.

¹³ Eine Bande bei 2240 cm^{-1} wurde auch bei der Behandlung von **21e-g** mit Natriumhydrid beobachtet [36], jedoch anders gedeutet (s. Anmerkung¹⁰).

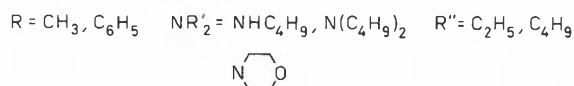
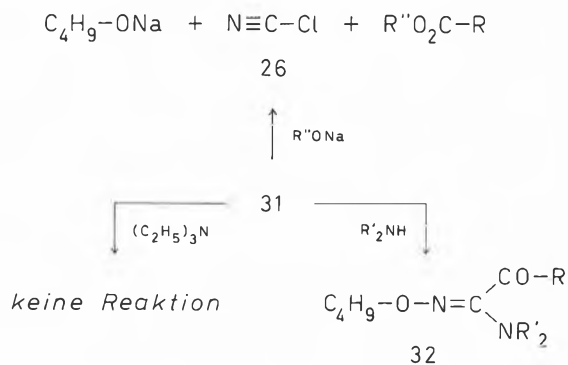
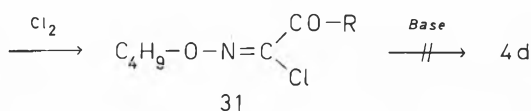
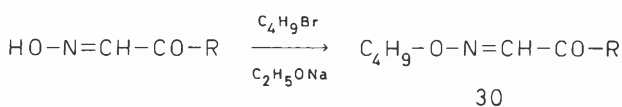
zum Imidoester **27**, dem isolierten Endprodukt, weiter (Schema 11)¹⁴.

4. Versuche zur α -Fragmentierung von O-alkylierten 2-Oxoalkancarbohydroximoylchloriden

Der lange bekannte Befund, dass 2-Oxoalkancarbonimidoylchloride (**29**), d. h. die α -Addukte von Carbonsäurechloriden an Isonitrile, bei Einwirkung von Alkali oder Aminen in Umkehrung der Bildungsreaktion rasch zerfallen (Schema 12) [41], veranlasste *Schultze* [34], das Verhalten von Chloriden wie **31** zu prüfen.

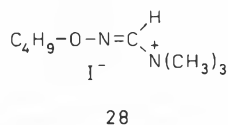


Schema 12



Schema 13

¹⁴ Im Rahmen seiner Arbeiten zur α -Eliminierung plante *Schultze* [34] auch eine Untersuchung des Formamidiniumiodids **28**, scheiterte jedoch bereits an der Synthese (das als Vorstufe benutzte N,N-Dimethyl-N'-butoxyformamidin wird am sp²-Stickstoff methyliert).



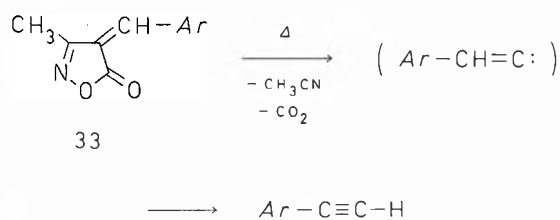
Es zeigte sich, dass hier wie im Fall der vorher untersuchten Stoffklasse **21** ausserordentlich stabile Verbindungen vorliegen: gegenüber tertiären Aminen ist **31** beständig, eine α -Fragmentierung zum Isofulminat **4d** tritt nicht ein; primäre und sekundäre Amine substituieren dagegen das Chlor unter Bildung der Amidine **32**. Alkoxid schliesslich führt zu der schon bei **21** angebotenen Heterolyse der O-N-Bindung, einem Vorgang, der erkennen lässt, dass die Butoxyfunktion die aktivere nucleofuge Gruppe darstellt (Schema 13). Damit entspricht der Zerfall von **31** völlig dem Abbau der von *Schultze* [34] gleichzeitig untersuchten Vorstufe **30** (Schema 14).



Schema 14

5. Pyrolyse vom 4-Alkoximino- bzw. 4-Aryloximino-5(4H)-isoxazolonen

Vor wenigen Jahren fanden *Wentrup* und *Reichen* [42], dass die Blitzpyrolyse des 5(4H)-Isoxazolons **33** in hoher Ausbeute monosubstituierte Acetylene ergibt (Schema 15). Angesichts dieses Resultats sprachen die Autoren u. a. die Erwartung aus, dass Heterocyclen des allgemeinen Typs **34** zur Herstellung von Verbindungen mit Isocyanidfunktion, darunter auch den hier interessierenden Isofulminaten (**4**), dienen könnten.

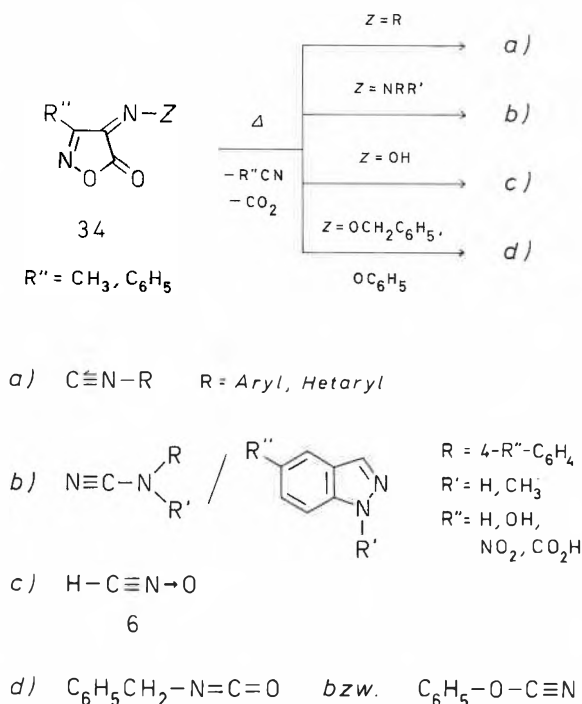


Schema 15

Verwirklichen liess sich davon bisher nur die Darstellung von C-Isonitrilen (Z = R) [43]; war der sp²-Stickstoff der Seitenkette von **34** mit einem Heteroatom verknüpft, wurden an Stelle des Typs C≡N-Z dessen Umlagerungs- bzw. Cyclisierungsprodukte erhalten (Schema 16). So fielen statt der erwarteten Isocyanamine (Z = NRR') Cyanamide und/oder Indazole an [44]; statt der erhofften Isoknallsäure (**5**; Z = OH) wurde praktisch quantitativ reine Knallsäure (**6**) geliefert, und statt der betreffenden Isofulminate (**4**; Z = OCH₂C₆H₅, OC₆H₅) stellte man – nach Aussage vorläufiger Experimente – geringe Mengen an Benzylisocyanat¹⁵ und Phenylcyanat fest [45]¹⁶.

¹⁵ Benzylcyanat isomerisiert, wie die Autoren erklärend anmerken, bereits bei Raumtemperatur zum Isocyanat, Phenylcyanat dagegen erst bei 900–1000°.

¹⁶ siehe gegenüberliegende Seite.

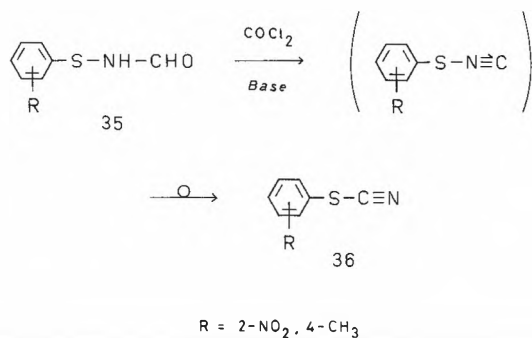


Schema 16

Ausblick

Nach vergeblichen Versuchen, Isoknallsäureester (4) auf dem Wege der klassischen Isonitrilsynthesen zu erhalten, erscheint der spontane Zerfall geeigneter Heterocyclen als derzeit aussichtsreichstes Verfahren. Zur Frage der energetischen Voraussetzungen für die Existenz von 4 ist eine rezente theoretische Arbeit [48] mit ab initio-Rechnungen aufschlussreich, welche für den einfachsten Vertreter, das Methylisofulminat (4a), eine thermodynamische Stabilität findet, die mit der des hochempfindlichen, jedoch isolierbaren [49] Acetonitriloxids (2a) vergleichbar ist; des weiteren wird dort vorausgesagt, die Energieschwelle für die intramolekulare Isomerisierung, auch zu Methylcyanat (3a), sei

¹⁶ In der Schwefelreihe ($Z = \text{SR}$) wurde die Isomerisierung $\text{C}\equiv\text{N}-\text{Z} \rightarrow \text{N}\equiv\text{C}-\text{Z}$ – formal der seit über siebenzig Jahren bekannten Umwandlung von Isonitrilen in Nitrile [46] an die Seite zu stellen – schon eher beobachtet, und zwar beim Versuch der Dehydratisierung der N-Formylsulfenamide 35 mit dem Reagenz Phosgen/tertiäre Base; hierbei fielen die entsprechenden Thiocyanate (36) an [47].



ausreichend hoch, um 4a unter bestimmten Bedingungen beobachten zu können. Vor diesem Hintergrund sind weitere präparative Bemühungen um die Stoffklasse 4 wohl gerechtfertigt.

Literaturverzeichnis

- 1 R. Richter und H. Ulrich: Syntheses and Preparative Applications of Isocyanates, in S. Patai: The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives, Wiley-Interscience (Chichester/New York/Brisbane/Toronto) 1977, S. 619–818.
- 2a C. Grundmann: The Chemistry of Nitrile Oxides, in Fortschr. Chem. Forsch. 7 (1966) 62;
- b C. Grundmann und P. Grünanger: The Nitrile Oxides, Springer-Verlag (Berlin/Heidelberg/New York) 1971.
- 3a K. A. Jensen und A. Holm: Syntheses and Preparative Applications of Cyanates (Esters of Cyanic Acid), in S. Patai: The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives, Wiley-Interscience (Chichester/New York/Brisbane/Toronto) 1977, S. 569–618;
- b D. Martin und R. Bacaloglu: Organische Synthesen mit Cyansäureestern, Akademie-Verlag (Berlin) 1980.
- 4 IUPAC, Nomenclature of Organic Chemistry, Butterworths (London) 1969, Regel C-833.
- 5 J. U. Nef: Justus Liebigs Ann. Chem. 280 (1894) 291.
- 6 H. Wieland: Die Knallsäure, in F. B. Ahrens: Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. XIV, Enke-Verlag (Stuttgart) 1909, S. 385–461.
- 7a W. Beck, E. Schuierer und K. Feldl: Angew. Chem. 77 (1965) 722;
W. Beck und K. Feldl: *ibid.* 78 (1966) 746;
- b W. Beck, P. Swoboda, K. Feldl und R. S. Tobias: Chem. Ber. 104 (1971) 533.
- 8 Zur Geschichte der Strukturermittlung der Knallsäure s.: Lit. [2b], S. 3f.;
M. Winnewisser und B. P. Winnewisser: Chem. Listy 70 (1976) 785;
T. Stijve: Chem. Techn. Rev. 21 (1966) 786;
D. Moderhack: Dtsch. Apoth.-Ztg. 119 (1979) 2066 bzw. Pharm. Ztg. 124 (1979) 2493 (Vortragsreferat); die ältere Periode bis zu den Arbeiten von Nef ist ausführlich dargestellt in Lit. [6], S. 386f.
- 9 Vgl. L. Schischkoff: Justus Liebigs Ann. Chem. (Ann. Chem. Pharm.), Suppl.-Bd. I (1861) 104;
H. Banaschak und F. Jung: Biochem. Z. 327 (1956) 515.
- 10 Zum Gebrauch der Bezeichnung Isoknallsäure für 5 s. a.:
a W. Beck, K. Schorpp und C. Oetker: Chem. Ber. 107 (1974) 1380;
b W. P. Fehlhammer, P. Buračas und K. Bartel: Angew. Chem. 89 (1977) 752.
- 11 B. Klatt und K. Schwabe: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 24 (1970) 61.
- 12 Zu den physikalischen Eigenschaften dieser Fulminate s.:
a H. Rosenwasser: Fulminates: a Literature Survey, U.S. Army Engineer Research and Development Laboratories Report No. 1833, AD-625397 (1965); Chem. Abstr. 66 (1967) 77883k;
b Lit. [2b], S. 35f.
- c Z. Iqbal und A. D. Yoffe: Proc. R. Soc. London Ser. A 302 (1967) 35.
- 13 E. Carstanjen und A. Ehrenberg: J. Prakt. Chem. 25 (1882) 232.
- 14 A. Steiner: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16 (1883) 2419.
- 15 L. Scholvien: J. Prakt. Chem. 30 (1884) 90.
- 16 G. Calmels: C. R. Acad. Sci. 99 (1884) 794; *idem*: J. Prakt. Chem. 30 (1884) 319.
- 17 H. Wieland und A. Höchtlen: Justus Liebigs Ann. Chem. 505 (1933) 237.
- 18 R. Scholl: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23 (1890) 3505.

- 19 *A.F. Holleman*: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23 (1890) 2998; idem: Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 10 (1891) 65.
- 20 *H. Wieland* und *B. Rosenfeld*: Justus Liebigs Ann. Chem. 484 (1930) 236.
- 21 Lit. [2b], S. 54.
- 22 Zu den allgemeinen Eigenschaften von Natriumfulminat s.: Lit. [2b], S. 37, sowie Lit. [12a]. Zur Struktur des Fulminations s.: Lit. [12c];
K. Singh: J. Chem. Soc. 1959, 459;
W. Beck: Chem. Ber. 95 (1962) 341.
- 23 *F. C. Palazzo* und *A. Tamburello*: Gazz. Chim. Ital. 37 I (1907) 1.
- 24 *W. Beck*: Organometal. Chem. Rev. A 7 (1971) 159.
- 25 *N. K. Hamer* und *L. E. Orgel*: Nature 190 (1961) 439.
- 26 *W. Beck* und *E. Schuierer*: Chem. Ber. 95 (1962) 3048.
- 27 Lit. [2b], S. 62f.
- 28 *H. C. Biddle*: Justus Liebigs Ann. Chem. 310 (1900) 1.
- 29 *H. C. Biddle*: Am. Chem. J. 33 (1905) 60.
- 30 *B. J. R. Nicolaus*, *G. Pagani* und *E. Testa*: Helv. Chim. Acta 45 (1962) 358.
- 31 *H. C. Biddle*: Am. Chem. J. 35 (1906) 346.
- 32 *R. Huisgen*: Proc. Chem. Soc. London 1961, 357; idem: Angew. Chem. 75 (1963) 604.
- 33 *W. Jentzsch*: Chem. Ber. 97 (1964) 1361; s. a.: *H. Ulrich*: The Chemistry of Imidoyl Halides, Plenum Press (New York) 1968, S. 64f.
- 34 *K. W. Schultze*: Versuche zur Darstellung von Alkoxy-isocyaniden – durch α -Eliminierung und α -Fragmentierung, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart 1967.
- 35 Übersichten:
a *I. Ugi*, *U. Fetzer*, *U. Eholzer*, *H. Knupfer* und *K. Offermann*: Angew. Chem. 77 (1965) 492;
b *P. Hoffmann*, *G. Gokel*, *D. Marquarding* und *I. Ugi*: Isonitrile Syntheses, in *I. Ugi*: Isonitrile Chemistry, Academic Press (New York/London) 1971, S. 9–39.
- 36 *J. C. Stowell* und *J. R. Christenson*: Justus Liebigs Ann. Chem. 1980, 791.
- 37 *H. Bredereck*, *B. Föhlisch* und *K. Walz*: Justus Liebigs Ann. Chem. 686 (1965) 92; zur Stoffklasse der Isoknallsäureamide vgl. den Übersichtsartikel: *J.-P. Anselme*: J. Chem. Educ. 54 (1977) 296.
- 38 *G. Domschke*, *R. Beckert* und *R. Mayer*: Synthesis 1977, 275.
- 39 *I. Hagedorn*, *K. E. Lichtel* und *H.-D. Winkelmann*: Angew. Chem. 77 (1965) 726.
- 40 Lit. [2b], S. 41.
- 41 *J. U. Nef*: Justus Liebigs Ann. Chem. 270 (1892) 267; *I. Ugi*, *F. Beck* und *U. Fetzer*: Chem. Ber. 95 (1962) 126.
- 42 *C. Wentrup* und *W. Reichen*: Helv. Chim. Acta 59 (1976) 2615; vgl. auch *C. Wentrup*: Chimia 31 (1977) 258.
- 43 *C. Wentrup*, *U. Stutz* und *H.-J. Wollweber*: Angew. Chem. 90 (1978) 731.
- 44 *W. Reichen* und *C. Wentrup*: Helv. Chim. Acta 59 (1976) 2618.
- 45 *C. Wentrup*, *B. Gerecht* und *H. Briehl*: Angew. Chem. 91 (1979) 503.
- 46 *H. Guillemand*: C. R. Acad. Sci 144 (1907) 141.
- 47 *C. Christophersen* und *P. Carlsen*: Tetrahedron Lett. 1973, 211.
- 48 *D. Poppinger* und *L. Radom*: J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 3674.
- 49 *G. Zinner* und *H. Günther*: Angew. Chem. 76 (1964) 440.