

20. Friedrich Klages und Karl Mönkemeyer\*): Über Isonitrilkomplexe, IV. Mitteil.\*\*): *p*-Toluisonitril und Schwefeltrioxyd

(Mithbearbeitet von Wolfdietrich Grill\*\*\*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität München]

(Eingegangen am 12. November 1951)

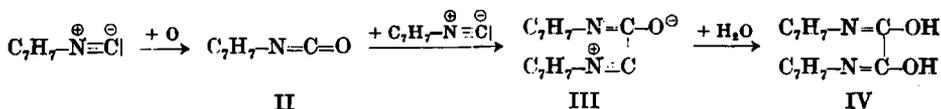
Schwefeltrioxyd wirkt nicht mehr komplexbildend, sondern nur noch oxydierend auf Isonitrile ein und vermag als einziges bisher bekanntes Oxydationsmittel zwei Isonitril-Moleküle zu einem Oxalsäure-Derivat zusammen zu oxydieren.

Bei der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf *p*-Toluisonitril wurde nicht die erwartete Additionsverbindung I erhalten, die als Derivat der noch unbekanntenen Sulfo-ameisensäure von Interesse gewesen wäre, sondern es trat unter Verkohlung die Entwicklung von Schwefeldioxyd ein.

Durch Verwendung einer Suspension der milder wirkenden Schwefeltrioxyd-Dioxan-Additionsverbindung in Äthylendichlorid und Arbeiten bei Temperaturen zwischen  $-10$  und  $-40^{\circ}$  konnte die Reaktion so weit gemäßigt werden, daß – neben ebenfalls auftretenden dunklen Zersetzungsprodukten – definierte Reaktionsprodukte entstanden. Insbesondere schied sich unmittelbar aus der Reaktions-Lösung bereits während der eigentlichen Umsetzung ein weißer kristallisierter Stoff ab, der als Di-*p*-tolyl-oxamid (IV) identifiziert werden konnte und in einer Ausbeute von bis zu 50% d. Th. entstand. Danach hatte, unseres Wissens erstmals in der Isonitrilchemie, eine Zusammenoxydation zweier Isonitril-Moleküle zu einem Oxalsäure-Derivat stattgefunden.

Als Reduktionsprodukt des Schwefeltrioxyds trat auch hier Schwefeldioxyd, und zwar in einer zur Erklärung der Oxamid-Bildung ausreichenden Menge, auf. Ferner wurde unter den flüchtigen Reaktionsprodukten *p*-Tolyl-isocyanat in Form des bei seiner Zersetzung mit Wasser entstehenden Di-*p*-tolyl-harnstoffes nachgewiesen.

Das gleichzeitige Auftreten von Oxamid und Isocyanat legte die Vermutung nahe, daß das letztgenannte bei der Oxamid-Bildung die Rolle eines Zwischenproduktes spielt, etwa in der Weise, daß die eigentliche Oxydations-Reaktion durch Übertragung eines O-Atoms auf das Isonitril-Molekül ausschließlich zum Isocyanat (II) führt, und daß dieses dann als anlagerungsfreudige Verbindung ein zweites, ebenfalls anlagerungsfreudiges Isonitril-Molekül zur instabilen Zwischenverbindung III addiert, die sich schließlich durch Wasseranlagerung zum Oxamid IV stabilisiert:



Diese Möglichkeit konnte jedoch streng ausgeschlossen werden, denn Phenylisocyanat vermag für sich allein nicht mit Isonitril zu reagieren, selbst wenn

\*) Teil der Doktordissertat. K. Mönkemeyer, München 1951.

\*\*) III. Mitteil. s. vorstehende Abhandl., B. 85, 126 [1952].

\*\*\*) Teil der Doktordissertat. W. Grill, voraussicht. München 1953.

man ätherische Borfluorid-Lösung als Aktivator zusetzt. Ebensovienig entsteht, wenn man dem oben beschriebenen Ansatz von Schwefeltrioxyd-Dioxan und *p*-Toluisonitril Phenylisocyanat im Überschuß zusetzt, das unsymmetrische Phenyl-*p*-tolyl-oxamid, wie es bei einem Eingreifen des Phenylisocyanats in die Reaktion zu erwarten gewesen wäre, sondern ausschließlich das schmelzpunktreine Di-*p*-tolyl-oxamid.

Danach kann freies *p*-Tolyl-isocyanat nicht als Zwischenprodukt bei der Oxamid-Bildung aufgetreten sein, und man muß annehmen, daß die Bildung des Ditolyloxamids und des Tolylisocyanats zwei voneinander unabhängige Konkurrenzreaktionen sind, die bestenfalls über eine gemeinsame aktive Vorstufe des Isocyanats verlaufen.

Eine letzte noch offene Frage stellt die Herkunft des für die Bildung des Oxamids aus zwei Molekülen Isonitril neben dem vom Oxydationsmittel stammenden Sauerstoffatom noch benötigten Wassermoleküls dar, das bei dem Arbeiten in dem vollständig wasserfreien Reaktionsmedium in geschlossenen Gefäßen nicht der Umgebung entnommen werden kann und daher trotz der niederen Reaktionstemperatur aus einem der Reaktionspartner abgespalten werden muß. Hierfür kommt praktisch nur das Dioxan in Betracht, das bei einer derartigen Wasserabspaltung vermutlich in Divinyläther übergeht. Für diese Annahme würde u. a. auch der Umstand sprechen, daß die bei der Reaktion entstehenden schwer flüchtigen Produkte schwerer sind als das eingesetzte Isonitril + dem nicht umgesetzten Schwefeltrioxyd, also gewisse, aus dem Reaktionsmedium stammende Anteile (etwa Polydivinyläther) enthalten müssen.

Versuche, aus den dunkelfarbenen Zersetzungsprodukten noch weitere definierte Stoffe zu gewinnen, führten nur zur Isolierung von 4–5 Mol% (auf eingesetztes *p*-Toluisonitril ber.) *p*-Toluidin, das als Pikrat identifiziert wurde und zumindest teilweise noch von der Darstellung her in dem eingesetzten Isonitril enthalten war.

Die Untersuchung wurde mit Mitteln der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ausgeführt.

#### Beschreibung der Versuche

**Schwefeltrioxyd-Dioxan und *p*-Toluisonitril:** An 10 ccm gereinigtes und vollständig getrocknetes Dioxan<sup>1)</sup> wurden in einer geschlossenen Apparatur nach der Vorschrift von C. M. Suter u. Mitarbb.<sup>2)</sup> in Äthylchlorid als Suspensionsmittel unter Eiskühlung 2.1 g, aus 60-proz. Oleum abdest. Schwefeltrioxyd addiert. Läßt man zu dieser Suspension in der gleichen geschlossenen Apparatur bei –10 bis –40° langsam (alle 1–2 Sek. einen Tropfen) eine Lösung von 6.1 ccm *p*-Toluisonitril in 10 ccm Äthylchlorid fließen, so färbt sich die Reaktionslösung sofort braun, und nach etwa ½ Stde. beginnt die Abcheidung von bis zu 3 g kristallisiertem Di-*p*-tolyl-oxamid, das durch Mischschmelzpunkt mit einem synthet. Präparat und dem nahezu gleich hoch schmelzenden Di-*p*-tolyl-harnstoff (Schmp.-Erniedrigung in diesem Falle etwa 25°) eindeutig als solches identifiziert werden konnte. Die Mutterlauge schied nach dem Versetzen mit 50 ccm Methanol weitere 0.25 g des Oxamids aus und hinterließ dann beim Eindampfen i. Vak. bei 100° Badtemp. 6.5 g nicht flüchtigen Rückstand, der bei erneuter Aufnahme in Methanol nochmals 0.1 g des Oxamids zurückließ. Die Gesamtausbeute an nicht flüchtigen Reaktionsprodukten beträgt demnach: 3.35 g Oxamid und 6.4 g nicht krist. Destillationsrückstand, zusammen also 9.75 g gegenüber einem Einsatz von nur 5.8 g Isonitril und vielleicht 0.7 g nicht umgesetzten Schwefeltrioxyd. Es müssen also 3.25 g dieses Rückstandes aus dem Reaktionsmedium stammen.

<sup>1)</sup> F. Klages u. Mitarb. A. 541, 26 [1939]. <sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 60, 538 [1938].

Die methanol. Lösung des nicht krist. Destillationsrückstandes wurde mit 30 ccm Wasser gefällt; aus der entstandenen sauren Lösung wurden die Basen mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Die Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und nach starkem Einengen mit äther. Pikrinsäure versetzt; es schieden sich 175 mg *p*-Toluidin-pikrat vom Schmp. 180° ab.

Ein (von W. Grill) in gleicher Weise mit 2.5 g Schwefeltrioxyd (31 mMol) und 7.3 ccm Toluisonitril (60 mMol) durchgeführter Ansatz wurde nach Beendigung der eigentlichen Reaktion an eine Hochvakuum-Apparatur angeschlossen, und sämtliche flüchtigen Reaktionsprodukte i. Hochvak. (zum Schluß 2 Stdn. aus einem kochenden Wasserbad) in eine mit verd. Natronlauge beschickte und mit flüss. Stickstoff gekühlte Falle abdestilliert. Hier schieden sich nach dem Auftauen innerhalb mehrerer Tage bis zu 0.5 g Di-*p*-tolyl-harnstoff (3.5 mMol) ab, dessen Anteil am Reaktionsprodukt jedoch noch etwas höher angesetzt werden muß, da der Destillationsrückstand noch nach Isocyanat roch. Aus der wäßr. Phase fielen nach Oxydation mit konz. Salpetersäure und Zusatz von Bariumchlorid 4.9 g Bariumsulfat (21 mMol) aus, während eine Blindprobe ohne Salpetersäure-Zusatz nahezu keine Bariumsulfat-Fällung ergab. Danach waren etwa  $\frac{2}{3}$  des eingesetzten Schwefeltrioxyds in flüchtiges Schwefeldioxyd übergegangen.

*p*-Toluisonitril und Phenylisocyanat: Auf 3.21 ccm *p*-Toluisonitril wurden nach kurzem Trocknen und Entgasen i. Hochvak. 3.24 ccm Phenylisocyanat destilliert. Abgesehen von einer über Nacht erfolgenden Abscheidung von 0.1 g *N*-Phenyl-*N'*-*p*-tolyl-harnstoff, der nach Aufnahme mit Äther ungelöst zurückblieb, trat keine Reaktion ein. Die Entstehung des Harnstoff-Derivates ist auch hier zweifellos auf eine geringfügige Verunreinigung des eingesetzten *p*-Toluisonitrils mit (2%) *p*-Toluidin zurückzuführen.

Versucht man, die Umsetzung in äther. Lösung durch Zusatz von Borfluorid, das auf die eingefrorene Lösung destilliert wird, zu aktivieren, so tritt sofort die in der vorstehenden Abhandlung\*\*) beschriebene Verkohlung bzw. Polymerisation des Toluisonitrils ein.

## 21. Franz Schütz † und Kurt Hahnfeld: Über Chloradditionsprodukte des Naphthalins

[Aus dem Zentrallaboratorium der Feldmühle, Papier- und Zellstoffwerke Akt. Ges., Lülsdorf/Rhein]

(Eingegangen am 14. November 1951)

Beim Behandeln von Naphthalin mit flüssigem Chlor entstehen zwei bisher noch nicht bekannte Tetrachlornaphthalintetrahydride; ihr Verhalten bei der thermischen und alkalischen Zersetzung sowie bei der Oxydation mit Salpetersäure wird beschrieben.

Wie von verschiedenen Autoren<sup>1,2,3,4,5</sup>) gefunden worden ist, bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Naphthalin unter Ausschluß von Substitutionskatalysatoren stets als kristallisiertes Hauptprodukt das 1.2.3.4-Tetrachlor-naphthalintetrahydrid-(1.2.3.4) („ $\alpha$ -Naphthalintetrachlorid“) vom Schmp. 182°. Daneben entstehen teils durch Substitution, teils durch Addition verschiedene z. Tl. flüssige Chlor-Derivate des Naphthalins.

A. Laurent<sup>1</sup>) und E. Fischer<sup>4</sup>) beschreiben noch ein zweites, sog.  $\beta$ -Naphthalintetrachlorid vom Schmp. 116–118°, das von anderen Autoren<sup>6,7</sup>) jedoch nicht aufgefunden werden konnte.

1) Ann. Chim. Phys. [2] 52, 275 [1833]. 2) A. Faust u. E. Saame, A. 160, 65 [1871].

3) E. Schwarzer, B. 10, 379 [1877]. 4) E. Fischer, B. 11, 735 [1878].

5) P. u. E. Depouilly, Bull. Soc. chim. Paris IV, 10 [1865].

6) A. R. Leeds u. E. Everhart, Journ. Amer. chem. Soc. 2, 208 [1880].

7) W. R. Orndorff u. C. B. Moyer, Journ. Amer. chem. Soc. 19, 262 [1897].