

Notizen / Notes

Zur Chemie des (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)isocyanids

Joachim Pakusch und Christoph Ruchardt*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 15. Februar 1989

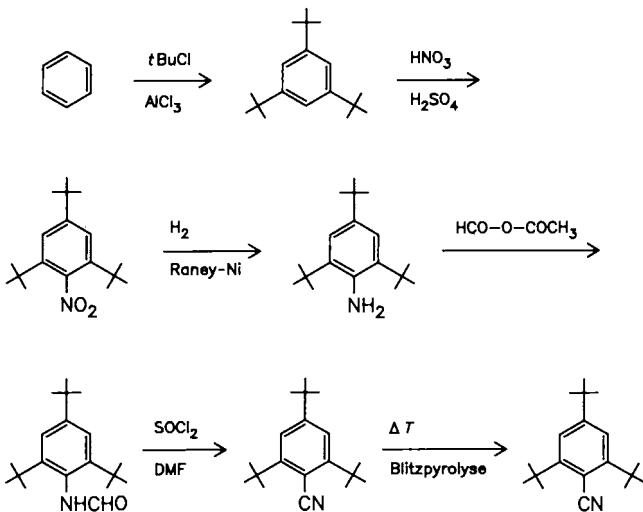
Key Words: Crowded molecules / Isocyanide rearrangement / Steric effects

On the Chemistry of (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)isocyanide

The thermal rearrangement of (2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)isocyanide, available from 1,3,5-tri-*tert*-butylbenzene in 45% yield by a four-step synthesis, offers a high-yield access to 2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoxonitrile and -benzoic acid. The rate of this rearrangement is only slightly retarded by the bulky *ortho* substituents, confirming the pericyclic transition state proposed earlier.

Synthetische Arbeiten

2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzoxonitril und die korrespondierende Benzoesäure sind Verbindungen, die bisher schwer zugänglich¹⁻³⁾, aber von theoretischem Interesse sind⁴⁾. Insbesondere die Synthese durch Sandmeyer-Reaktion mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilin gelingt aufgrund der Instabilität des entsprechenden Diazonium-Ions^{3a,5a)} nicht in brauchbarer Ausbeute. In der vorliegenden Arbeit wurde ein neues, einfaches Darstellungsverfahren für 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzoxonitril aus dem billig und in hohen Ausbeuten zugänglichen⁶⁻⁸⁾ (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)isocyanid ausgearbeitet. Mit Hilfe der an anderer Stelle beschriebenen^{10,11)} Blitzpyrolyse wurde das Isocyanid in 98% Ausbeute in die Zielverbindung übergeführt.



Die anschließende Hydrolyse des Nitrils zur Carbonsäure ist literaturbekannt^{1b)}.

Kinetische Arbeiten

In der vorliegenden Arbeit wurde die Geschwindigkeit der thermischen Isocyanid-Cyanid-Umlagerung von (2,4,6-Tri-*tert*-butyl-

phenyl)isocyanid in Mesitylen^{9,11)} zwischen 190 und 248°C gaschromatographisch gemessen¹⁵⁾. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ließen sich mit Hilfe der Eyring-Beziehung¹⁶⁾ die Aktivierungsparameter der Reaktion bestimmen. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Daten anderer aromatischer Isocyanide^{9,13)} und den chemischen Ausbeuten an Cyanid in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Aktivierungsparameter und Ausbeuten der Isocyanid-Cyanid-Umlagerung aromatischer Isocyanide

Verbindung	ΔG^\ddagger_{300} [kcal/mol]	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger [e. u.]	$T_{1/2}^{a)}$ [°C]	Ausbeute R-CN ^{b)} [mol/mol]
	35.0 ⁹⁾	35.1	0.2	185.1	0.931 ⁹⁾
	35.3 ⁹⁾	36.3	2.0	190.4	1.133 ⁹⁾
	36.6 ⁹⁾	36.3	-0.6	205.8	1.082 ⁹⁾
	38.4	37.8	-1.1	227.2	0.916

a) Temperatur, bei der die Halbwertszeit 1 h beträgt. — b) Ausbeute in mol Cyanid pro mol Isocyanid nach der Methode des inneren Standards¹⁷⁾.

Die Geschwindigkeit der Umlagerung des (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)isocyanids setzt im Vergleich mit den anderen substituierten Phenylisocyaniden einen bereits bekannten Trend fort: Man beobachtet mit steigender sterischer Behinderung der Isocyanidgruppe (steigende Vorderseitenanspannung¹²⁾) eine, wenn auch nur schwache, Verlangsamung der Umlagerungsgeschwindigkeit. Dies steht im Einklang mit dem früher postulierten⁹⁾ konzertierten Mechanismus (die Aktivierungsentropien liegen bei etwa 0 ± 3 e. u.), dessen Übergangszustand durch einen C_{ar}-N-C_{ar}-Dreiring mit kaum geänderten Bindungsverhältnissen am wandernden aromatischen Kohlenstoff gekennzeichnet ist (s. Abb. 1). Dieser Dreiring steht orthogonal zur Ebene des aromatischen Rings und wird von Ring-Substituenten nicht nennenswert behindert^{9,13)}. Hückel-Rechnungen¹⁴⁾ stützen dieses Modell, in dem das aromatische Sextett offensichtlich ungestört bleibt.

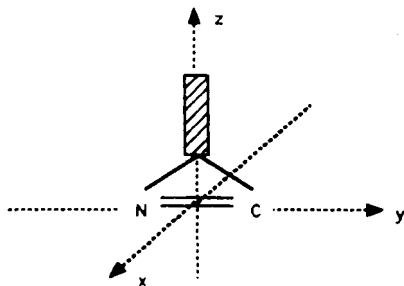


Abb. 1. Übergangszustand der Isocyanid-Cyanid-Umlagerung aromatischer Isocyanide

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit und Herrn Dr. M. Schmittel für hilfreiche Diskussionen.

Experimenteller Teil

(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)isocyanid: Die Synthese der Titelverbindung wurde nach den ausführlichen Arbeitsvorschriften aus Lit.⁶⁻⁸⁾ in vergleichbaren¹⁸⁾ Ausbeuten durchgeführt. Die farblose Verbindung wurde aus *n*-Hexan kristallisiert und im Ölpumpenvakuum sublimiert; Schmp. 131–132 °C (Lit.⁸⁾ 136 °C). – IR (CCl₄): $\tilde{\nu} = 1365/1400 \text{ cm}^{-1}$ (δ_s CH), 1430 (δ_{as} CH), 1595 (CC), 2110 (NC) (Lit.⁸⁾ 2098 cm^{-1}). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.28$ [s, 9H, (CH₃)₃C, *p*-NC], 1.50 [s, 18H, (CH₃)₃C, *o*-NC], 7.22 (s, 2H, arom. H) (Lit.⁸⁾ 1.31, 1.54, 7.32).

C₁₉H₂₉N (271.5) Ber. C 84.07 H 10.77 N 5.16
Gef. C 84.02 H 10.71 N 5.08

2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzonnitril: Die Synthese von 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzonnitril erfolgte durch Blitzpyrolyse des Isocyanids. Arbeitsweise und Apparat sind ausführlich in Lit.^{10,11,19)} beschrieben. Im folgenden sind daher nur Reaktionsbedingungen angegeben: Einwaage: 500 mg (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)isonitril (1.84 mmol); Proben temperatur: 90 °C; Ofentemperatur: 660 °C; Druck: $6 \cdot 10^{-4}$ mbar; Reaktionsdauer: 3 h; Auswaage: 490 mg (1.81 mmol, 98%); Reinheit: 98.2% (Kapillar-GC); Säule DB 17/15 m, Ofentemperatur 160 °C, Injektortemperatur 220 °C, $t_{\text{ret}} = 6.4$ min; Schmp. 151 °C (Lit.^{1b)} 151–152 °C). – IR (CCl₄): $\tilde{\nu} = 1360, 1395 \text{ cm}^{-1}$ (δ_s CH), 1415 (δ_{as} CH), 1595 (CC), 2210 (CN). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.30$ [s, 9H, (CH₃)₃C, *p*-CN], 1.54 [s, 18H, (CH₃)₃C, *o*-CN], 7.23 (s, 2H, arom. H) (Lit.^{1b)} 1.33, 1.58, 7.40).

Kinetische Messungen und Produktanalysen: Die Aktivierungsparameter der Isocyanid-Cyanid-Umlagerung der untersuchten Verbindung in Mesitylen wurden nach der in Lit.¹⁵⁾ geschilderten GC-Methode bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 aufgeführt. Die Ausbeute an 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzonnitril unter den Bedingungen der Kinetik bei 228 °C wurde nach der Methode des inneren Standards¹⁷⁾ ermittelt.

Tab. 2. Messung der Geschwindigkeit der Isocyanid-Cyanid-Umlagerung von (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)isocyanid^{a)} in Mesitylen in Gegenwart von 1,1-Diphenylethen nach der GC-Methode¹⁵⁾

T [°C]	k_{exp} [10 ⁴ s ⁻¹]	σ [10 ⁴ s ⁻¹]	±%	$\tau_{1/2}$ [min]	HWZ ^{b)}
190.7±0.4	0.0904	0.0010	1.0	1278.7	2.5
200.0±0.4	0.205	0.003	1.4	563.0	2.7
215.8±0.4	0.732	0.012	1.6	157.9	3.3
233.6±0.4	3.18	0.03	0.9	36.3	3.7
240.0±0.1	5.07	0.08	1.7	22.8	2.8
248.8±0.1	9.36	0.29	3.1	12.3	2.9

$\Delta G^{\ddagger}_{000} = 38.4 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$
 $\Delta H^{\ddagger} = 37.8 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$
 $\Delta S^{\ddagger} = -1.1 \pm 0.2 \text{ e.u.}$
 $T_{1/2}^c = 227.1 \text{ } ^\circ\text{C}$

a) Einwaagen pro 10 ml Stammlösung (Lösungsmittel Mesitylen): 162.05 mg (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)isocyanid (59.70 mm), 122.35 mg 1,1-Diphenylethen (67.88 mm), 68.50 mg *n*-Hexadecan. – GC-Bedingungen: gepackte Säule SE 30 15%/1 m, Ofentemperatur 160 °C, Injektortemperatur: 220 °C; t_{ret} (Isocyanid) = 22.0 min, t_{ret} (Cyanid) = 26.3 min, t_{ret} (Standard) = 16.2 min. – b) Halbwertszeiten. – c) Temperatur, bei der die Halbwertszeit 1 h beträgt.

CAS-Registry-Nummern

(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)isocyanid: 69847-28-5 / 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzonnitril: 24309-22-6

- 1) 1a) W. Rundel, *Chem. Ber.* **102** (1969) 374. – 1b) W. Rundel, *Chem. Ber.* **108** (1975) 1779.
- 2) P. L. Russell, R. M. Topp, *J. Chem. Soc. C* **1969** 1134.
- 3) 3a) E. E. Betts, L. R. C. Barclay, *Can. J. Chem.* **33** (1955) 1768. – 3b) R. Schlexer, D. Seebach, W. Lubosch, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 512.
- 4) H. M. Relles, *J. Magn. Reson.* **39** (1980) 481.
- 5) 5a) J. Rigaudy, J. C. Vernieres, *C. R. Acad. Sci.* **261** (1965) 5516. – 5b) L. R. C. Barclay, A. G. Briggs, W. E. Briggs, J. M. Dust, J. A. Gray, *Can. J. Chem.* **57** (1979) 2172, und dort zitierte Literatur.
- 6) S. R. Ditter, R. J. Card, P. D. Davis, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 895.
- 7) J. Burgers, M. A. Hoefnagel, P. E. Verkade, H. Visser, B. M. Wepster, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **77** (1958) 521.
- 8) Y. Yamamoto, K. Aoki, H. Yamazaki, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1681.
- 9) M. Meier, B. Müller, C. Rüdhardt, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 648.
- 10) R. F. G. Brown, *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry*, 1st ed., Academic Press, New York 1980.
- 11) M. Meier, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1985.
- 12) H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **90** (1978) 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 593.
- 13) B. Müller, *Diplomarbeit*, Univ. Freiburg, 1985.
- 14) G. W. van Dine, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 3227.
- 15) H.-D. Beckhaus, J. Schoch, C. Rüdhardt, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1369.
- 16) H. Eyring, *Chem. Rev.* **17** (1935) 65.
- 17) R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, 2. Auflage, Bibliographisches Institut, Mannheim 1969.
- 18) J. Pakusch, geplante *Dissertation*, Univ. Freiburg.
- 19) M. Meier, C. Rüdhardt, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1.

[42/89]