

201. Die heterolytische Fragmentierung von Benzoin-*O*-(carbamoyl)oximen

von Karl-Heinz Pfoertner, Joseph Foricher und Walter Meister

Zentrale Forschungseinheiten der *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, CH-4002 Basel

(18.VI.80)

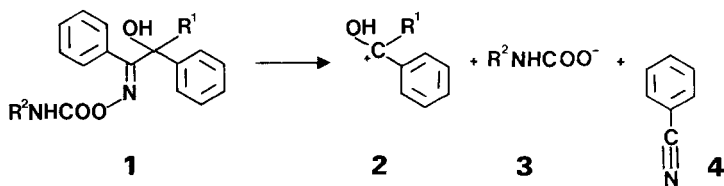
The Heterolytic Fragmentation of Benzoin-*O*-(carbamoyl)oximes

Summary

While the known heterolytic fragmentation reactions give only three, thermal decomposition of benzoin-*O*-(carbamoyl)oximes results in at least four fragments: nitrile or isocyanide, carbonyl compound, CO₂ and amine. This exception is due to the transformation of the nucleofugal group **3** into the unstable carbamic acid and its decomposition (s. *Scheme 1*). Since only the configuration of benzoin (*E*)-*O*-(carbamoyl)oximes is satisfactory for concerted reactions, we conclude that the nitrile producing fragmentation of these (*E*)-compounds is concerted, whereas in the isocyanide producing fragmentation of the corresponding (*Z*)-compounds several steps are involved. – In contrast to the benzoin-*O*-(carbamoyl)oximes the pyrolysis of benzil-(*E*)-*O*-(methylcarbamoyl)oxime starts with the elimination of methyl isocyanate and the following fragmentation is that of the oxime.

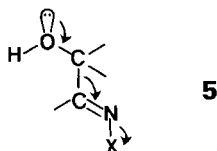
Mit dem Begriff «heterolytische Fragmentierung» hat *Grob* [1-3] einen Reaktionstyp definiert, bei dem Molekeln, die gewisse Kombinationen von Kohlenstoff- und Heteroatomen enthalten, in gesetzmässiger Weise in drei Bruchstücke gespalten werden. Die heterolytische Fragmentierung von Benzoin-*O*-(carbamoyl)oximen, über die hier erstmals berichtet wird, stellt insofern einen Sonderfall dar, als diese Verbindungen mit grosser Leichtigkeit thermisch nicht in drei, sondern in vier Fragmente zerfallen, weil die aus der nucleofugen Gruppe hervorgehende unbeständige Carbaminsäure weiter reagiert. Bei der Beschreibung dieser Reaktionen muss zwischen nitril- und isocyanid-bildender Fragmentierung unterschieden werden.

1. Nitril-bildende Fragmentierung. – Aus einem Benzoin-*O*-(carbamoyl)oxim (**1**) bildet sich bei der heterolytischen Fragmentierung ein Nitril **4**, wenn die elektrofuge Gruppe **2** und die nucleofuge Gruppe **3** über die Imin-Doppelbindung miteinander *trans*-verknüpft sind, d. h. wenn es sich um die *O*-Carbamoylverbindung **1** eines (*E*)-konfigurierten Oxims handelt (*Scheme 1*). Formal entsteht aus **2** durch Abgabe eines Protons eine Carbonylverbindung **6** und aus **3** durch Aufnahme eines Protons eine Carbaminsäure, die weiter zu Kohlendioxid (**7**) und einem Amin **8** zerfällt (s. *Scheme 2*). Diese Fragmentierung läuft beim Erhitzen von **1** sehr schnell

Schema 1. Formale Darstellung der nitrilbildenden Fragmentierung von Benzoin-(E)-O-(carbamoyl)-oximen **1** in Analogie zu [1-3]


und exotherm ab, was auf eine Synchronreaktion hindeutet. Es stellt sich nun die Frage, ob **1** hierfür die konfigurativen Anforderungen erfüllt.

In Analogie zu der bevorzugten *anti*-Stereospezifität konzertierter *E2*-Reaktionen sollte die Fragmentierung von **1** nur dann synchron erfolgen, wenn die Bindung der nucleofugen Gruppe X und das einsame Elektronenpaar der elektrofugen Gruppe antiperiplanar zu der zu lösenden C, C-Bindung angeordnet sind (s. **5**), eine Konfiguration, die **1** gemäss Modell ohne weiteres einnehmen kann.



Die Zersetzungstemperatur von **1a-c**, die in geschlossener Kapsel 90–115° beträgt (s. *Tab. 1*), sinkt für eine Aufschlammung dieser relativ schwerlöslichen Verbindungen in siedendem Methanol auf 64–65°; der rasche Zerfall erfolgt offensichtlich während des Lösungsvorganges. Die wahrscheinlich synchron ablaufende Fragmentierung von **1a-c** in protischen Lösungsmitteln dürfte deshalb durch die Protonierung des Carbamoyl-N-Atoms eingeleitet werden (s. *Schema 2*). Unsere Annahme wird dadurch gestützt, dass sich die in Pyridin gut löslichen *O*-(Carbamoyl)oxime **1a-c** bei der vergleichsweise hohen Siedetemperatur dieses aprotischen Lösungsmittels (115–116°) nur langsam fragmentieren.

Die Pyrolyse der durch Acetylierung von **1a** und **1b** entstandenen Verbindungen **9a** bzw. **9b** erfordert höhere Temperaturen (*Tab. 1*) und läuft nach einem anderen Mechanismus ab. Die Analyse der Pyrolyseprodukte aus **9a** im Massenspektrometer (s. exper. Teil) zeigt hauptsächlich Methylisocyanat an und nur Spuren von Benzo-

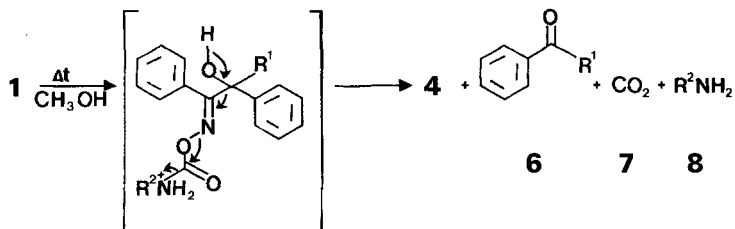
 Schema 2. Beschleunigung der nitrilbildenden Fragmentierung von Benzoin-(E)-O-(carbamoyl)oximen **1** durch protische Lösungsmittel


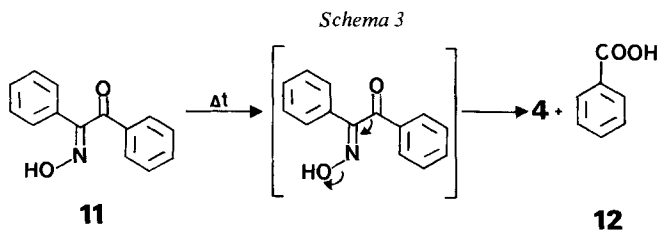
Tabelle 1. Schmelz- und Zersetzungstemperaturen von Benzoin-(E)-O-(carbamoyl)oximen und von einem Benzil-(E)-O-(carbamoyl)oxim

Nr.	Struktur	Smp. ^{a)}	Beginn der Zersetzung ^{b)}
1a		102° (Zers.)	100°
1b		110-111° (Zers.)	90°
1c		130° (Zers.)	115°
9a		128°	150°
9b		161-162°	155°
10		121°	135° ^{c)}

^{a)} In offener Kapillare im Schmelzpunktsapparat bestimmt (vgl. exper. Teil).

^{b)} In geschlossener Kapsel bei der Differentialthermoanalyse bestimmt (vgl. exper. Teil).

^{c)} Bei dieser Temperatur beginnt nur die Abspaltung von Methylisocyanat.

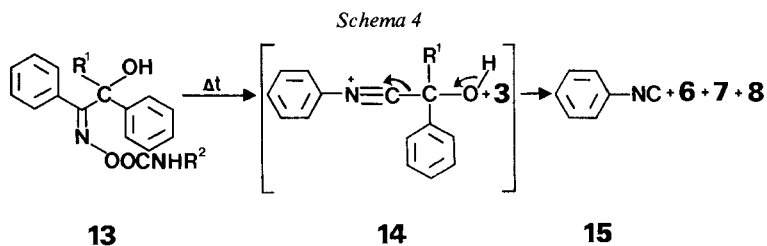


nitril und Benzaldehyd. Unter analogen Bedingungen liefert **9b** dagegen Methylisocyanat und Essigsäure sowie die auch bei der Pyrolyse von **1b** beobachteten Produkte Acetophenon, Benzophenon und CO₂. Besonders charakteristisch ist die Entstehung von Methylisocyanat und Benzil-(E)-oxim (**11**) bei der Pyrolyse (135°) von Benzil-(E)-O-(methylcarbamoyl)oxim (**10**), welche formal die Rückreaktion der Bildung von **10** darstellt. Erst bei höheren Temperaturen fragmentiert sich **11** in Analogie zum bereits von Ferris [4] angegebenen Mechanismus unter Bildung von Benzonitril (**4**) und Benzoesäure (**12**) (Schema 3).

2. Isocyanid-bildende Fragmentierung. - Im Gegensatz zu den (E)-konfigurierten O-(Carbamoyl)oximen **1** liefern deren (Z)-Isomere **13** bei der heterolytischen

Tabelle 2. Schmelz- und Zersetzungstemperaturen von Benzoin-(Z)-O-(methylcarbamoyl)oximen

Nr.	Struktur	Smp. ^{a)}	Beginn der Zersetzung ^{b)}
13a		125° (Zers.)	145°
13b		159-160° (Zers.)	158°



Fragmentierung kein Nitril, sondern Isocyanid. Die höhere Zersetzungstemperatur (s. Tab. 2), die langsamere Reaktion sowie die für eine Synchronreaktion ungünstige Konfiguration von **13** weisen darauf hin, dass es sich um einen mehrstufigen Prozess handelt. Dabei dürfte der zur nucleofugen Gruppe *trans*-ständige Phenylrest im Sinne einer *Beckmann*-Umlagerung unter Ausbildung des Nitrilium-Ions **14** an das Oxim-N-Atom wandern (s. Schema 4). Die nucleofuge Gruppe **3** deprotoniert dann **14** unter Bildung der unbeständigen Carbaminsäure. Schliesslich werden Isocyanid **15**, Carbonylverbindung **6**, Kohlendioxid **7** und Amin **8** nachgewiesen.

Abschliessend sei bemerkt, dass *Werner & Detschiff* [5] bereits 1905 Benzonnitril erhielten, als sie Benzolsulfonylchlorid auf Benzoin-(*E*)-oxim in konzentrierter NaOH-Lösung einwirken liessen, während unter den gleichen Bedingungen aus Benzoin-(*Z*)-oxim ein, allerdings nur indirekt nachgewiesenes, Isocyanid entstand. Unsere Resultate stimmen also mit diesen Befunden überein und lassen sich in dem Sinne interpretieren, dass der Benzolsulfonyloxy- ebenso wie der Carbamoyloxyrest der entsprechend *O*-substituierten Benzoin-oxime eine wesentlich aktivere nucleofuge Gruppe ist als die Hydroxylgruppe des unsubstituierten Oxims.

Wir danken den Herren *M. Haldimann*, *H.J. Ryser* und *P. Stohler* für ihre experimentelle Mitarbeit, den Herren *Dr. W. Arnold* und *Y. Mercadal* sowie Frau *Dr. M. Grosjean* für die Spektren, dem Mikroanalytischen Laboratorium unserer Firma (Leitung *Dr. A. Dirscherl*) für die Elementaranalysen und Herrn *B. Halm* für die im Laboratorium von *Dr. K. Schleich* durchgeführten Differentialthermoanalysen.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeine Bemerkungen.* Nur neue Verbindungen werden auch durch spektroskopische Daten charakterisiert. IR.-Daten (KBr) in cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei 60 MHz in CDCl_3 , chemische

Verschiebungen in ppm relativ zu TMS als internem Standard (= 0 ppm); *s* = Singulett, *d* = Dublett und *m* = Multipllett; Kopplungskonstanten *J* in Hz. Zur Aufnahme der Massenspektren (MS.) mit Elektronenstossionisation (70 eV) diente ein Massenspektrometer MS 9 der Firma AEI, Manchester. Massenspektren mit chemischer Ionisation (CI.-MS.; Reagenzgas Ammoniak) wurden mit einem Finnigan 3200 Quadrupolspektrometer aufgenommen. Ionenquellentemp. bei beiden Ionisationsmethoden 250°. Nur die signifikanten Signale sind in *m/z* (relative Intensität in % bzgl. Basis-Signal = 100%) angegeben. Zur Identifizierung der Pyrolyseprodukte wurde folgendermassen vorgegangen: Ein mit Schliffkern und Hahn versehenes Gefäss von ca. 2 ml Inhalt wurde mit einigen mg der zu pyrolysierenden Substanz beschickt. Dann wurde auf 0,1 Torr evakuiert, mit Argon gespült und dieser Vorgang mehrmals wiederholt. Nach der Pyrolyse unter Vakuum bei 10° über der mit Differentialthermoanalyse ermittelten Zers.-temp. (s. Tab. 1 und 2) wurde das Gefäss über den Schliff an das Massenspektrometer angeschlossen und der Hahn geöffnet. Dadurch gelangten zunächst die leichtflüchtigen und nach Erwärmen des Gefässes die schwerer flüchtigen Produkte zur Analyse. - Die Zers.-temp. (Tab. 1 und 2) wurden mit Hilfe der Differentialthermoanalyse bestimmt: In einer geschlossenen Aluminiumkapsel wurden 5-10 mg Substanz von 30° an mit einer Geschwindigkeit von 5°/Min. in einem Apparat TA 2000 B von Mettler aufgeheizt. Die Gas-Chromatographie erfolgte auf einem Hewlett-Packard-5750-Gerät. Arbeitsbedingungen: 2,5 m Glassäule mit 12% Carbowax 20 M und GCQ 80-100 mesh, Trägergas Argon, Einspritztemp. 200°, Säulentemp. 60-220° (8°/Min.), Detektion durch Flammenionisation, eingespritzte Menge 1 µl. - Die Schmelzpunkte (Smp.) wurden auf einem Büchi-SMP-20-Gerät ermittelt.

2. Herstellung der (E)- und (Z)-Oxime. Das Benzoin-(E)-oxim vom Smp. 153-155° stammte von der Fluka AG, Buchs. Benzoin-(Z)-oxim vom Smp. 101° ([5]: 99°) wurde nach [5] aus Benzoin und Hydroxylamin-hydrochlorid mit einem grossen Überschuss an Natriumhydroxid hergestellt. Essigsäure-[(E)-2-hydroxyimino-1,2-diphenyläthyl]ester erhielten wir durch 3 Std. Rühren von O-Acetylbenzoin, Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in Eisessig bei 130° als Öl. Benzil-(E)-oxim¹⁾ vom Smp. 139-141° ([6]: 140°) entstand nach [6] aus Benzil und Hydroxylamin bei -5°. Benzil-(Z)-oxim²⁾ vom Smp. 110° ([6]: 112°) wurde nach [6] durch Kochen unter Rückfluss des Benzil-(E)-oxims mit Aktivkohle in Benzol gewonnen. *a*-Methylbenzoin-(Z)-oxim vom Smp. 119° ([9]: 120-121°) wurde nach [9] durch Grignard-Reaktion von Methylmagnesiumjodid mit Benzil-(Z)-oxim hergestellt, während *a*-Methylbenzoin-(E)-oxim vom Smp. 125-126° analog aus Benzil-(E)-oxim entstand.

3. Herstellung der (E)- und (Z)-O-(Carbamoyl)oxime. Benzoin-(E)-O-(methylcarbamoyl)oxim (**1a**). Eine Lösung von 10 g Benzoin-(E)-oxim in 300 ml Acetonitril wurde mit 2,5 ml Methylisocyanat versetzt und 20 Std. bei RT. stehengelassen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der braune Rückstand in Äthanol aufgenommen und die Lösung mit Aktivkohle entfärbt. Nach Zusatz von Diisopropyläther kristallisierten beim Abkühlen 9 g (71,9%) **1a**. - IR.: 3400, 3296 (OH, NH); 1705 (C=O, Carbamat); 1643 (C=N); 1602, 1491 (Aromat); 1525 (Amid-II-Bande); 1261, 1249, 1236 (C-O); 955 (N-O); 728, 698 (monosubst. Benzol). - ¹H-NMR.: 2,77 (*d*, *J* ≈ 5, CH₃N); 4,60 (br., HO); 5,68 (~s. H-C(*a*)); 6,32 (br., HN); 6,8-7,5 (*m*, arom. H). - MS.: 119 (4, Schiffbase aus Benzaldehyd und Methylamin), 118 (7), 106 (42), 105 (42), 103 (100), 78 (30), 77 (49), 76 (32), 75 (39), 44 (53), 31 (6), 30 (10).

C₁₆H₁₆N₂O₃ (284,32) Ber. C 67,59 H 5,67 N 9,85% Gef. C 67,42 H 5,64 N 9,89%

a-Methylbenzoin-(E)-O-(methylcarbamoyl)oxim (**1b**). Eine Lösung von 18 g *a*-Methylbenzoin-(E)-oxim in 200 ml abs. Äther wurde mit 20 ml Methylisocyanat versetzt und 10 Min. unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten 16,5 g (74,2%) **1b**. - IR.: 3410, 3376 (OH, NH); 1692 (C=O, Carbamat); 1631 (C=N); 1605, 1495 (Aromat); 1524 (Amid-II-Bande); 1240 (C-O); 950 (N-O); 769, 699 (monosubst. Benzol). - ¹H-NMR.: 1,82 (*s*, H₃C-C(*a*)); 2,77 (*d*, *J* ≈ 5, CH₃N); 3,97 (br., HO); 6,28 (br., HN); 6,5-7,7 (*m*, arom. H). - MS.: 120 (19), 105 (80), 103 (100), 77 (65), 76 (34), 44 (43), 31 (8), 30 (12).

C₁₇H₁₈N₂O₃ (298,34) Ber. C 68,44 H 6,08 N 9,39% Gef. C 68,39 H 5,93 N 9,46%

1) Die (E)-Konfiguration ist durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse [7] gesichert.

2) Die (Z)-Konfiguration wurde lange vor der Röntgenkristallstrukturanalyse des zugehörigen (E)-Oxims durch die Identität seines Benzoesäureesters mit der durch die Ozonolyse von Triphenylisoxazol erhaltenen Verbindung bestimmt [8].

α-Methylbenzoin-(E)-O-(phenylcarbamoyl)oxim (**1c**). Herstellung analog **1b** aus 20 g *α*-Methylbenzoin-(E)-oxim: 21 g (70,2%) **1c**. - IR.: 3540, 3402, 3256, 3200 (OH, NH); 1729 (C=O, Carbamat); 1603, 1527, 1500 (Aromat); 1552 (Amid-II-Bande); 1210 (C-O); 980 (N-O); 760, 705 (monosubst. Benzol). - ¹H-NMR.: 1,85 (s, H₃C-C(*a*)); 4,07 (br., HO); 6,6-7,6 (m, arom. H); 7,77 (~s, HN). - MS.: 120 (20), 105 (80), 103 (100), 93 (60), 77 (59), 76 (29), 44 (19).

C₂₂H₂₀N₂O₃ (360,41) Ber. C 73,32 H 5,59 N 7,77% Gef. C 73,14 H 5,67 N 7,60%

Essigsäure-[(E)-2-(methylcarbamoyloxy)imino-1,2-diphenyläthyl]ester (**9a**). Herstellung analog **1b** aus 18,2 g Essigsäure-[(E)-2-hydroxyimino-1,2-diphenyläthyl]ester: 14 g (70,0%) **9a**. - IR.: 3338 (NH); 1740 (C=O, Ester); 1729 (C=O, Carbamat); 1637 (C=N); 1494 (Aromat); 1509 (Amid-II-Bande); 1235 (C-O); 955 (N-O); 729, 700 (monosubst. Benzol). - ¹H-NMR.: 2,11 (s, CH₃COO); 2,83 (*d*, *J* ≈ 5, CH₃N); 6,13 (br., HN); 6,59 (s, H-C(1)); 6,8-7,7 (m, arom. H). - MS.: 235 (3), 209 (2), 193 (5), 179 (11), 165 (4), 119 (3), 118 (5), 106 (43), 105 (54), 103 (100), 77 (50), 76 (38), 57 (22), 44 (14), 43 (24), 31 (7), 30 (12). - Cl.-MS.: 327 (3, (M+H)⁺); 252 (100, (M+H)⁺ - CH₃NH₂ - CO₂); 149 (100), 146 (20), 118 (17), 107 (38), 104 (35).

C₁₈H₁₈N₂O₄ (326,35) Ber. C 66,25 H 5,56 N 8,58% Gef. C 66,10 H 5,60 N 8,65%

Essigsäure-[(E)-1-methyl-2-(methylcarbamoyloxy)imino-1,2-diphenyläthyl]ester (**9b**). Eine Lösung von 20 g **1b**, 8 g Acetanhydrid und katalytische Mengen 4-(Dimethylamino)pyridin in 100 ml Pyridin wurde 48 Std. bei RT. gerührt. Dann wurde mit Wasser verdünnt und mit Dichlormethan extrahiert: Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Die Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel (Dichlormethan) ergab 13,5 g Rohprodukt, das aus Äther umkristallisiert wurde: 10 g (41,6%) **9b**. - IR.: 3386 (NH); 1746 (C=O, Ester); 1723 (C=O, Carbamat); 1641 (C=N); 1603, 1582, 1493 (Aromat); 1516 (Amid-II-Bande); 1252, 1222 (C-O, Ester); 947 (N-O); 747, 700 (monosubst. Benzol). - ¹H-NMR.: 1,85 (s, H₃C-C(1)); 2,14 (s, CH₃COO); 2,91 (*d*, *J* ≈ 5, CH₃N); 6,19 (br., HN); 6,6-7,9 (m, arom. H). - MS.: 283 (2, M⁺ - CH₃NCO), 223 (98, M⁺ - AcOH - CH₃NCO), 206 (100), 193 (91), 180 (46), 178 (30), 121 (60), 115 (42), 105 (56), 103 (92), 77 (80), 60 (20), 57 (44), 43 (92).

C₁₉H₂₀N₂O₄ (340,38) Ber. C 67,05 H 5,92 N 8,23% Gef. C 66,91 H 5,86 N 8,09%

Benzil-(E)-O-(methylcarbamoyl)oxim (**10**). Herstellung analog **1b** aus 20 g Benzil-(E)-oxim: 16 g (63,8%) Rohprodukt **10**, das 2mal aus Acetonitril umkristallisiert wurde. - IR.: 3278 (NH); 1740 (C=O, Carbamat); 1670 (Keton, konj.); 1612, 1595, 1497 (Aromat); 1549 (Amid-II-Bande); 1255, 1210 (C-O); 928 (N-O); 725, 696 (monosubst. Benzol). - ¹H-NMR.: 2,90 (*d*, *J* ≈ 5, CH₃N); 6,18 (br., HN); 7,2-8,3 (m, HO und arom. H). - MS.: 225 (7, M⁺ - CH₃NCO), 122 (28), 105 (98), 103 (100), 77 (57), 57 (20), 44 (8).

C₁₆H₁₄N₂O₃ (282,30) Ber. C 68,08 H 5,00 N 9,92% Gef. C 68,10 H 5,00 N 9,93%

Benzoin-(Z)-O-(methylcarbamoyl)oxim (**13a**). Eine Lösung von 10 g Benzoin-(Z)-oxim und 2,5 ml Methylisocyanat in 250 ml abs. Äther wurde über Nacht bei RT. stehengelassen. Nach Zugabe von Hexan kristallisierten beim Abkühlen 8 g (63,9%) **13a**. - IR.: 3434, 3340 (OH, NH); 1736 (C=O, Carbamat); 1614, 1601, 1586, 1496 (Aromat); 1525 (Amid-II-Bande); 1249, 1219 (C-O); 945 (N-O); 758, 701 (monosubst. Benzol). - ¹H-NMR.: 2,87 (*d*, *J* ≈ 5, CH₃N); 4,23 (br., HO); 6,47 (br., HN); 6,65 (s, H-C(*a*)); 7,0-7,7 (arom. H). - MS.: 106 (47), 105 (50), 103 (100), 77 (61), 76 (42), 44 (27), 31 (11), 30 (14).

C₁₆H₁₆N₂O₃ (284,36) Ber. C 67,59 H 5,67 N 9,85% Gef. C 67,65 H 5,67 N 9,73%

α-Methylbenzoin-(Z)-O-(methylcarbamoyl)oxim (**13b**). Eine Lösung von 25 g *α*-Methylbenzoin-(Z)-oxim und 10 ml Methylisocyanat in 200 ml abs. Äther wurde über Nacht bei RT. stehengelassen. Der gebildete Niederschlag wurde aus Aceton/Hexan umkristallisiert: 14 g (45,3%) **13b**. - IR.: 3552, 3420, 3288 (OH, NH); 1723 (C=O, Carbamat); 1600, 1495 (Aromat); 1550 (Amid-II-Bande); 1255 (C-O); 950 (N-O); 776, 703 (monosubst. Benzol). - ¹H-NMR.: 1,77 (s, H₃C-C(*a*)); 2,78 (*d*, *J* ≈ 5, CH₃N); 3,77 (br., HO); 6,15 (br., HN); 7,1-7,7 (m, arom. H). - MS.: 121 (Formanilid = Artefakt aus Phenylisocyanid und Wasser), 120 (26), 105 (90), 103 (100), 77 (80), 76 (40), 44 (26), 43 (22), 31 (9), 30 (15).

C₁₇H₁₈N₂O₃ (298,34) Ber. C 68,44 H 6,08 N 9,39% Gef. C 68,54 H 6,07 N 9,45%

4. *Identifizierung der Pyrolyseprodukte. Aus 1a.* MS. (Gasphase): 119 (3, Schiffbase aus Benzaldehyd und Methylamin), 118 (9), 106 (3, Benzaldehyd), 105 (3), 103 (25, Benzonitril), 44 (100, CO₂), 28 (13). MS. (nach Erwärmen): 119 (32), 118 (59), 106 (8), 105 (8), 103 (100), 78 (10), 77 (25), 76 (33), 75 (7), 44 (3), 31 (3, Methylamin), 30 (3).

Aus 1b. MS. (Gasphase): 120 (2, Acetophenon), 105 (8), 103 (18, Benzonitril), 44 (100, CO₂). MS. (nach Erwärmen): 133 (2, Schiffbase aus Acetophenon und Methylamin), 120 (12), 118 (6), 105 (30), 103 (100), 77 (30), 76 (30), 31 (4, Methylamin).

Aus 1c. MS. (Gasphase): 120 (13, Acetophenon), 105 (47), 103 (100, Benzonitril), 93 (52, Anilin), 77 (59), 76 (34), 44 (80, CO₂).

Aus 9a. MS. (Gasphase): 57 (Methylisocyanat) sowie Spuren von Benzaldehyd und Benzonitril.

Aus 9b. MS. (nach Erwärmen): 120 (7, Acetophenon), 105 (16), 103 (48, Benzonitril), 77 (16), 60 (10, Essigsäure), 57 (50, Methylisocyanat), 44 (100, CO₂).

Aus 10. MS. (nach Erwärmen): 122 (8, Benzoesäure), 105 (20), 103 (80, Benzonitril), 57 (100, Methylisocyanat), 44 (27, CO₂).

Aus 13a. MS. (nach Erwärmen): 119 (8, Schiffbase aus Benzaldehyd und Methylamin), 118 (15), 106 (38, Benzaldehyd), 105 (37), 103 (100, Phenylisocyanid), 77 (40), 76 (30), 44 (45, CO₂).

Aus 13b. MS. (Gasphase): 120 (10, Acetophenon), 105 (32), 103 (55, Phenylisocyanid), 77 (22), 76 (16), 40 (100, CO₂).

Benzonitril und Phenylisocyanid konnten im MS. nicht unterschieden werden, weshalb diese Verbindungen folgendermassen nachgewiesen wurden. Alle beschriebenen Pyrolysen wurden mit Substanzmengen bis zu 500 mg unter gleichzeitiger Kugelrohrdestillation bei 13 Torr wiederholt und das Destillat mit 5 ml 10proz. Salzsäure behandelt. Beim Auftreten von Benzonitril erschien dieses unverändert im Dichlormethanextrakt; es wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe im GC. nachgewiesen (Retentionszeit 17,6 Min.). Das schon an seinem charakteristischen Geruch zu erkennende Phenylisocyanid wurde durch Salzsäurebehandlung zu Anilin hydrolysiert und nach Eindampfen der wässrigen Phase und 5stdg. Trocknen des Rückstandes bei 0,1 Torr im MS. als Anilin · HCl nachgewiesen. MS.: 93 (100, Anilin), 65 (35), 64 (19), 36 (40, HCl).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. A. Grob & P. W. Schiess, *Angew. Chem.* 79, 1 (1967).
- [2] C. A. Grob, *Angew. Chem.* 81, 543 (1969).
- [3] K. B. Becker & C. A. Grob, in 'The Chemistry of Double-bonded Functional Groups', Suppl. A, part 2, J. Wiley and Sons, London 1977, S. 653.
- [4] A. F. Ferris, *J. Org. Chem.* 25, 12 (1960).
- [5] A. Werner & Th. Detscheff, *Chem. Ber.* 38, 69 (1905).
- [6] T. W. J. Taylor & M. S. Marks, *J. Chem. Soc.* 1930, 2302.
- [7] K. A. Kerr, J. M. Robertson & G. A. Sim, *J. Chem. Soc. B*, 1967, 1305.
- [8] J. Meisenheimer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 54, 3206 (1921).
- [9] A. Orékhauff & M. Tiffeneau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 41, 839 (1927).