

ZUR REAKTIVITÄT DES KNALLSÄUREAMIDS

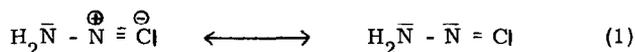
Umsetzung von Saccharin bzw. Thiosaccharin mit N-Isocyanaminen

Eugen Müller, Volker Nespital und Rolf Beutler

Chemisches Institut der Universität Tübingen, Germany

(Received in Germany 28 December 1970; received in UK for publication 11 January 1971)

Zu Beginn der Arbeiten über ein Isomeres des Diazomethans wurde eine Reaktion dieser von uns "Isodiazomethan" benannten Verbindung mit Saccharin gefunden¹⁾. Die Struktur des Umsetzungsproduktes blieb unaufgeklärt. Spätere Untersuchungen über das "Isodiazomethan" zeigten, daß es als N-Isocyanamin oder - anders benannt - als Knallsäureamid vorliegt²⁻⁴⁾.



Das Knallsäureamid ist somit als doppelt Tautomeres des Diazomethans aufzufassen⁵⁾.

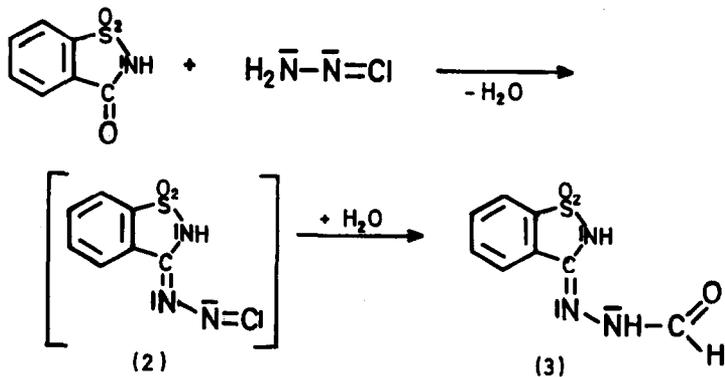
Aufgrund dieser Erkenntnisse haben wir die Reaktion des Knallsäureamids mit Saccharin erneut bearbeitet. Es sollte vor allem festgestellt werden, ob in diesem Fall der Isonitrilkohlenstoff oder die endständige Aminogruppe mit Saccharin reagiert.

Eine ätherische Lösung von N-Isocyanamin wird mit der berechneten Menge Saccharin (auf 45 ml 1,4 n Methyllithium 3,6 g Saccharin) in absolutem Äther versetzt. Beim Stehen über Nacht scheiden sich 2,85 g gelbliche Kristalle vom Schmelzpunkt 160^o (Zers.) aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt der farblose, in schönen Nadelchen kristallisierende Stoff bei 219^oC unter lebhafter Zersetzung^{1, 6)}.

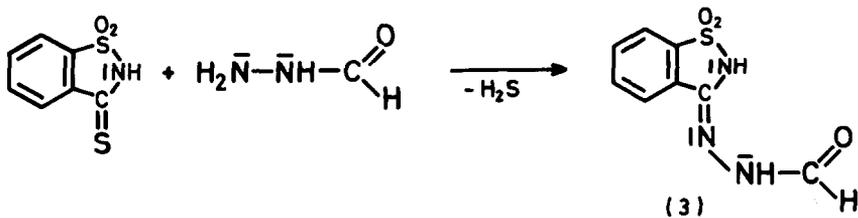
Die Analysenwerte und das massenspektrometrisch erhaltene Molekulargewicht ($M^+ = 225$) zeigen, daß ein Stoff der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$ (225,23) ber. C 42,67; H 3,11; N 18,67; S 14,22 gef. C 42,51; H 3,30; N 18,63; S 14,41 entsteht.

Im IR-Spektrum findet sich eine CO-Schwingung mit einer Verschiebung nach längeren Wellenlängen gegenüber dem Saccharinspektrum ($\nu_{\text{C=O}}$ -Reaktionsprodukt 5,9 - 5,95 μ ; $\nu_{\text{C=O}}$ -Saccharin 5,85 μ).

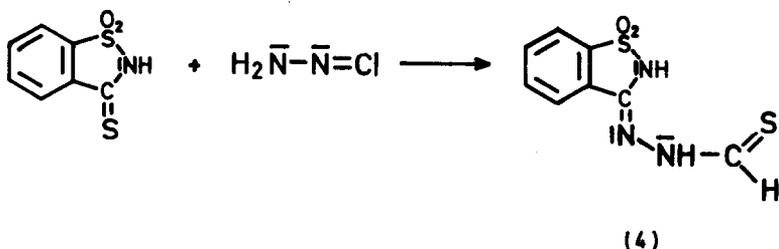
Wir schließen deshalb, daß die Reaktion zu Saccharin-formylhydrazon (3) geführt hat und formulieren, ausgehend von der Bildung einer Schiff'schen Base (2) und anschließender Addition des abgespaltenen Wassers - gemäß einer Formylierung der Isonitrilgruppe - folgenden Reaktionsweg:



Durch Parallelsynthese des in der Literatur noch nicht beschriebenen Saccharin-formylhydrazons aus Thiosaccharin und N-Formylhydrazin kann die angegebene Struktur bestätigt werden:



In diesem Zusammenhang haben wir noch geprüft, ob Thiosaccharin mit Knallsäureamid analog reagiert. Die Umsetzung einer ätherischen Knallsäureamid-Lösung mit einer ätherischen Lösung von Thiosaccharin (3,98 g) wird analog wie mit Saccharin durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 2 Tagen wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Methanol / Aceton (10 : 1) umkristallisiert. In 5 % d. Th. erhält man das zu erwartende Saccharin-Thioformylhydrazon (4). F. 195 °.



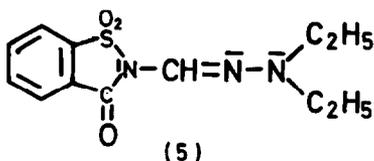
Analysenwerte für $C_8H_7N_3S_2O_2$ (241, 30) ber. C 39,84; H 2,93; N 17,42; S 26,56
gef. C 40,12; H 3,17; N 17,12; S 26,62

NMR-Spektrum (Aceton), Multipllett bei 2,3 - 2,1 τ (4 aromatische Protonen), Singulett bei 0,4 τ (-CSH Proton).

In beiden Fällen hat nur die NH_2 -Gruppe des N-Isocyanamins reagiert. Daher sollte eine Äthylisierung des Knallsäureamids ³⁾ zum N-Isocyandiäthylamin die Bildung einer Schiff'schen Base mit Saccharin ausschließen und - wenn überhaupt - eine Reaktion an der Isonitrilgruppe zur Folge haben.

Wir setzten deshalb eine Lösung von Saccharin (1,8 g, 0,01 Mol) in absolutem Äther (200 ml) mit der etwa äquimolaren Menge ätherischer N-Isocyandiäthylamin-Lösung um ^{3, 7)}. Nach dreistündigem Kochen unter Rückfluß wird der Äther abgezogen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Wir erhielten in 7,5 % d. Th. eine Substanz vom Schmelzpunkt 138 °.

Nach den Analysenwerten, dem massenspektrometrisch bestimmten Molekulargewicht von 281 und aufgrund spektroskopischer Daten ist dem Reaktionsprodukt erwartungsgemäß folgende Struktur zuzuordnen:

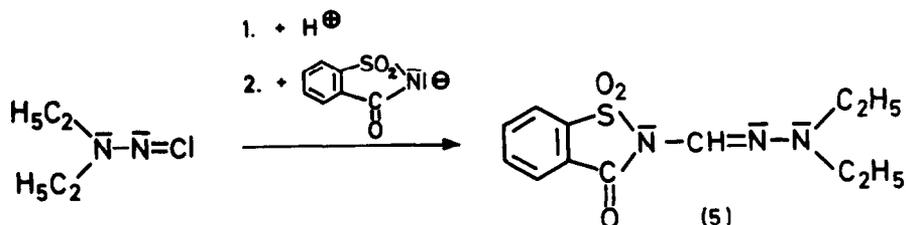


N-Diäthyl-hydrazonomethylen-saccharin (5)

Analysenwerte für $C_{12}H_{15}N_3O_3S$ (281, 33) ber. C 51,23; H 5,37; N 14,84; S 11,40
gef. C 51,21; H 5,60; N 14,64; S 11,57

NMR-Spektrum (Aceton-D-6), Multipllett bei 2 τ , Singulett 2,65 τ , Quadruplett 6,65 - 7,05 τ , Tripllett 8,85 - 9,15 τ im Intensitätsverhältnis 4 : 1 : 4 : 6 entsprechend der angegebenen Struktur.

Als Reaktionsverlauf ist eine α -Addition am Isonitrilkohlenstoff anzunehmen:



Dieses Ergebnis zeigt, daß im N-Isocyanamin die NH_2 -Gruppe gegenüber dem Isonitrilkohlenstoff beim Angriff auf eine Carbonyl-Gruppe bevorzugt ist. Erst die Substitution von NH_2 durch die $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppe läßt einen Angriff des elektrophilen Isonitrilkohlenstoffs auf die NH -Gruppe des Saccharins im Sinne einer α -Addition zu.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk und der Direktion der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, für die Unterstützung unserer Arbeiten.

L i t e r a t u r

- 1) E. Müller und W. Kreuzmann, Liebigs Ann. Chem. 512, 264 (1934).
- 2) E. Müller et al., Liebigs Ann. Chem. 713, 87 (1968).
- 3) E. Müller, R. Beutler und B. Zeeh, Liebigs Ann. Chem. 719, 72 (1968).
- 4) R. Beutler, B. Zeeh und E. Müller, Chem. Ber. 102, 2636 (1969).
- 5) R. Beutler, Dissertation, Universität Tübingen 1969.
- 6) E. Müller, P. Kästner und W. Rundel, Chem. Ber. 98, 711 (1965).
- 7) H. Brederbeck, B. Föhlich und K. Walz, Liebigs Ann. Chem. 686, 94 (1965).