

## ÜBER DIE STRUKTUR DES TRIMEREN BENZOYL-CYANIDS

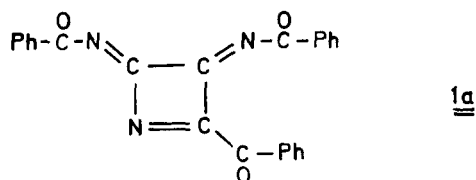
G. Höfle

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, D-1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

(Received in Germany 20 November 1973; received in UK for publication 10 December 1973)

Bei Versuchen zur Darstellung der bisher unbekanntenen N-Acyl-isonitrile <sup>1</sup> setzten wir Benzoyljodid mit Silbercyanid in Chloroform um. Nach kurzer exothermer Reaktion konnte eine kristalline zitronengelbe Verbindung 1 isoliert werden (Ausb. 60 %, Schmp. 194°), die nach dem Massenspektrum das dreifache des erwarteten Molekulargewichts besitzt ( $M^+$  m/e = 393). Sie erwies sich als identisch mit dem von Nef <sup>2</sup> bei der Umsetzung von Benzoylbromid mit Silbercyanid und Kaliumcyanid erhaltenen trimeren Benzoylcyanid. Wie wir später fanden ist die Behandlung mit Kaliumcyanid überflüssig, arbeitet man in siedendem Chloroform, so werden auch hier in kurzer Zeit gute Ausbeuten erzielt.

Nach umfangreichen Untersuchungen von Diels und Stein <sup>3</sup> kommt diesem Trimeren die ungewöhnliche Struktur 1a zu :



Da die chemischen Eigenschaften <sup>3</sup> der Verbindung nach unserer Meinung nicht mit Struktur 1a zu vereinbaren sind, untersuchten wir das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum <sup>4</sup> (vgl. Abb. 1). Für die 24 C-Atome des Moleküls werden 16 Signale gefunden, von denen 10 den Phenylkernen zugeordnet werden müssen. Dies bestätigt die aus Abbaureaktionen geschlossene Ungleichwertigkeit der drei Phenylreste <sup>3</sup>. Im Bereich der Carbonylgruppen wird auch bei großer Verstärkung nur ein Signal (bei  $\delta = 175.0$ ) beobachtet, das einem Benzamido-Carbonyl zugeordnet werden kann <sup>5</sup>. Dadurch wird Struktur 1a widerlegt, bei der drei verschiedene Carbonylresonanzen auftreten sollten.

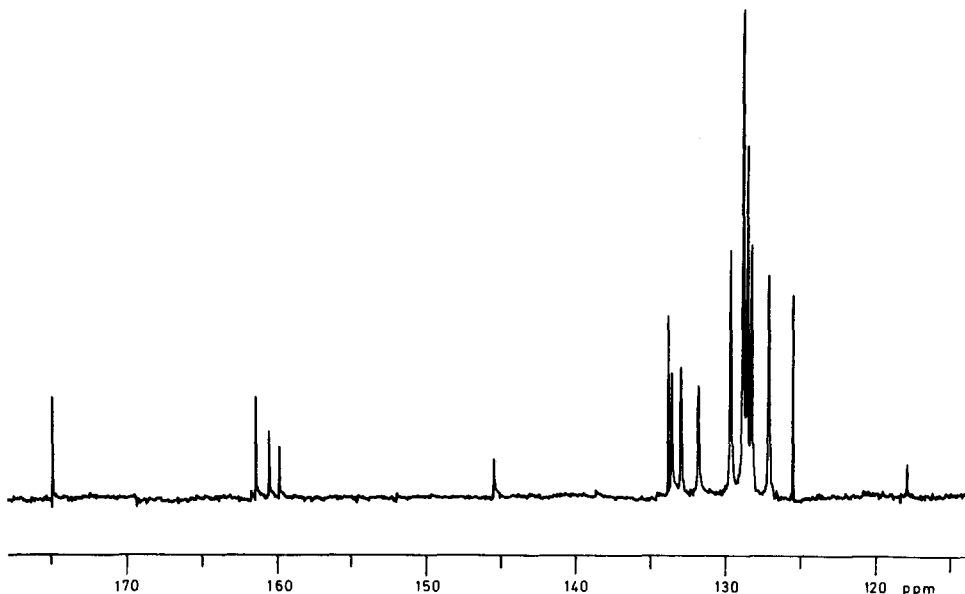
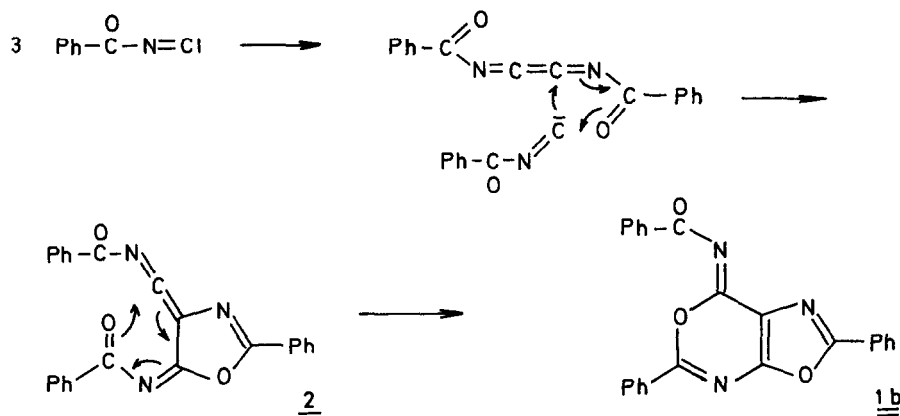


Abb. 1  $^1\text{H}$ -Breitbandentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -FT-NMR Spektrum des trimeren Benzoylcyanids 1 in  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta_{\text{TMS}}=0$ ).

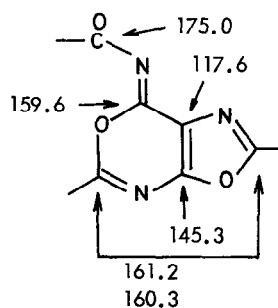
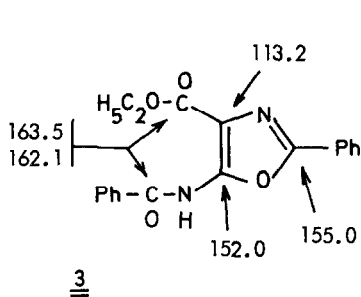
Um Informationen über die Verknüpfung der neun quartären C-Atome zu erhalten, wurde 1 ausgehend von 60 % [ $^{13}\text{CO}$ ] Benzoylbromid bzw. 90 % [ $^{13}\text{C}$ ] Silbercyanid dargestellt. Im ersten Fall erschienen die Signale bei  $\delta = 175.0$ , 161.2 und 160.3 mit verstärkter Intensität, d.h. die entsprechenden C-Atome sind aus den Carbonyl-C-Atomen des Benzoylbromids hervorgegangen. Sie zeigen keine meßbare C-C-Kopplung untereinander; jedoch kann die Kopplung mit den C-1-Atomen der Phenylkerne <sup>6</sup> beobachtet und zu deren Zuordnung herangezogen werden:  $\delta_{\text{C-1}} = 133.9$  ( $J_{\text{CC}} = 66$  Hz), 128.2 ( $J_{\text{CC}} = 78$  Hz) und 125.2 ( $J_{\text{CC}} = 80$  Hz). Im nicht  $^1\text{H}$ -entkoppelten Spektrum treten die Signale der markierten C-Atome als Triplets mit  $J_{\text{CCCH}} = 4.1$  bis 4.4 Hz auf, was beweist, daß die ortho-Positionen der Phenylreste nicht an der Reaktion beteiligt sind.

Bei Verwendung von  $^{13}\text{C}$ -markierten Silbercyanid erscheinen die Signale bei  $\delta = 159.6$ , 145.3 und 117.6 verstärkt und durch C-C-Kopplung als AMX-System aufgespalten mit  $J_{\text{AM}} = 6.5$  Hz,  $J_{\text{AX}} = 69$  Hz und  $J_{\text{MX}} = 95$  Hz. Diese Werte weisen auf eine lineare Verknüpfung der vermutlich  $\text{sp}^2$ -konfigurierten C-Atome hin <sup>7</sup>. Um zu klären, ob diese Gruppe von C-Atomen direkt mit einem der ursprünglichen Carbonyl-C-Atome verknüpft ist, wurde schließlich sechsfach  $^{13}\text{C}$ -markiertes 1 dargestellt. Es zeigte sich, daß das AMX-System nur durch Fernkopplungen ( $J \leq 4$  Hz) mit der zweiten Gruppe markierter C-Atome in Wechselwirkung tritt. Daraus folgt, daß beide Gruppen von C-Atomen durch die Heteroatome N und O voneinander isoliert sein müssen, was nur durch die Annahme von drei N-Acyl-isonitril-Bausteinen realisiert werden kann.

Ausgehend von diesen Befunden kann für das Trimere Struktur 1b aufgestellt werden. Ein plausibler Bildungsmechanismus führt über Dimerisierung des N-Benzoyl-isonitrils zum Bisbenzoylimino-äthylen, das eine (1+4) Cycloaddition mit einem weiteren Molekül Isonitril zum Oxazolderivat 2<sup>8</sup> eingeht. 2 stabilisiert sich schließlich durch elektrocyclischen Ringschluß zu 1b.



Struktur 1b befindet sich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den spektralen Daten. So können die Signale des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums mit Hilfe der Modellverbindung 3 weitgehend zugeordnet werden:

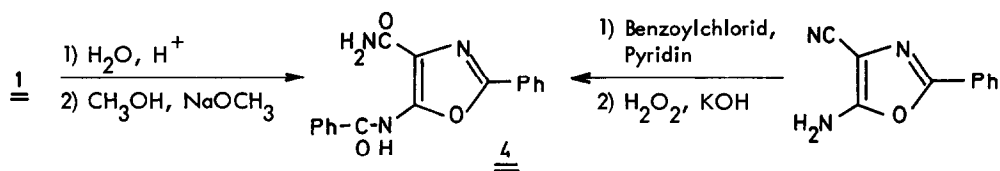


Ph <sub>2</sub>	C-1	132.6	126.2
	ortho	127.4	126.8
	meta	128.8	128.3
	para	132.9	130.5

Ph <sub>3</sub>	C-1	133.9	128.2	125.2
	ortho	129.2	128.2	126.8
	meta	128.5	128.5	127.9
	para	133.2	132.6	131.6

Das IR-Spektrum (in CHCl<sub>3</sub>) weist eine intensive Bande bei 1715 cm<sup>-1</sup> für den Benzoylimino-Rest<sup>9</sup>, sowie Doppelbindungsbanden bei 1670 und 1650 cm<sup>-1</sup> auf.

Für einen eindeutigen Strukturbeweis wurde das von Diels und Stein durch hydrolytischen Abbau erhaltene Dibenzoylderivat vom Schmp. 212°<sup>3</sup> ausgewählt. Ausgehend von 1b kommt dieser Verbindung die Struktur 4 zu. 4 wurde aus 5-Amino-4-cyano-2-phenyl-oxazol<sup>10</sup> über das N-Benzoyl-Derivat dargestellt<sup>11</sup> und er-



Damit ist bewiesen, daß das trimere Benzoylcyanid aus drei N-Benzoyl-isonitril Einheiten aufgebaut wird. Ob dabei auch freies N-Acyl-isonitril in Lösung auftritt, soll durch Abfangreaktionen geklärt werden. Über die Struktur der zahlreichen von Diels und Stein dargestellten Derivate von 1 wird gesondert berichtet.

#### Literatur

- 1) Die isomeren Acylcyanide stellen eine seit langem bekannte Verbindungsklasse dar, vgl. J. Thesing, D. Witzel und A. Brehm, Angew. Chem. **68**, 425 (1956).
- 2) J.U. Nef, Liebigs Ann. Chem. **287**, 303 (1895).
- 3) O. Diels und H. Stein, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1655 (1907) und H. Stein, Dissertation Universität Berlin 1906.
- 4) Die Spektren wurden mit einem Gerät Varian XL-100 bei 25.22 MHz unter  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung aufgenommen. Die Probenmenge betrug 0.4 g, bei  $^{13}\text{C}$ -markiertem 1 30-100 mg/4ml  $\text{CDCl}_3$ .
- 5) Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, G.C. Levy and G.L. Nelson, Wiley-Interscience, New York 1972, Seite 123.
- 6) Die Kopplung mit den meta-C-Atomen beträgt bei  $\delta = 128.5 \text{ J}_{\text{CCC}} = 5 \text{ Hz}$  und  $127.9 \text{ J}_{\text{CCC}} = 4.5 \text{ Hz}$ , mit den übrigen C-Atomen der Phenylkerne  $\leq 2.5 \text{ Hz}$ , vgl. l.c.  $^5$  Seite 105.
- 7) Carbon-13 NMR Spektroskopie, J.B. Stothers, Academic Press, New York 1972, Seite 377.
- 8) Aus Hexafluoracetone-N-benzoylimin und Cyclohexylisonitril entsteht auf gleiche Weise ein Oxazolderivat: N.P. Gambaryan, E.M. Rokhlin, Yu.V. Zeifman, I.A. Simonyan und I.L. Knunyants, Dokl. Akad. Nauk SSSR **166**, 864 (1966), C.A. **64**, 15861 (1966).
- 9) N-Benzoyl-2.2.2-trifluor-acetaldimin als vergleichbare Verbindung besitzt eine Carbonylbande bei  $1712 \text{ cm}^{-1}$ : F. Weygand, W. Steglich, I. Lengyel, F. Fraunberger, A. Maierhofer und W. Oettmeier, Chem. Ber. **99**, 1944 (1966).
- 10) The Chemistry of Penicillin, Princeton University Press 1949, Seite 729.
- 11) Die Verseifung mit KOH und Wasserstoffperoxid muß bei Raumtemperatur durchgeführt werden, da bei erhöhter Temperatur Ringschluß zum Oxazolo-pyrimidin eintritt, vgl. A.B.A. Jansen und M. Szelke, J.chem. Soc. London **1961**, 405.