

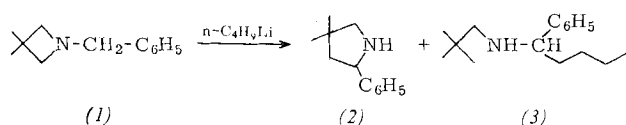
Wittig-Umlagerung eines tertiären Amins^[1]

Von A. G. Anderson und M. T. Wills[*]

Herrn Professor Georg Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Die durch starke Basen katalysierte Umlagerung von Äthern ist vor 25 Jahren von Wittig und Löhmann^[2] entdeckt und seither^[3] gründlich untersucht worden.

Wir haben nun, unseres Wissens als Erste, beim Behandeln (Kochen unter Rückfluß für 24 Std.) einer ätherischen Lösung (ca. 0,13 M) des 1-Benzyl-3,3-dimethylazetidins (1) mit der vierfachen Molmenge Butyllithium Wittig-Umlagerung eines tertiären Amins [(1) → (2)] beobachtet. Es entstanden 18,6 % 4,4-Dimethyl-2-phenylpyrrolidin (2) ($n_D^{25} = 1,5200$) und 16,7 % (2,2-Dimethylpropyl)-(1-phenylpentyl)amin (3) ($n_D^{25} = 1,4837$); ca. 60 % des 1-Benzyl-3,3-dimethylazetidins (1) wurden zurückgewonnen. Sowohl die Bildung von (2) aus (1) als auch von (3) aus (1) kann durch jeden der für die Wittig-Umlagerung der Äther vorgeschlagenen Mechanismus (Ionenpaar-, S_N -, Radikal-) [5] interpretiert werden.



Zum Vergleich wurde (2) aus β,β -Dimethyl- γ -nitrobutyrophanon hergestellt durch Hydrierung zum Amin, Cyclisierung zum 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1-pyrrolin und erneute Hydrierung. Die Verbindungen (2) und (3) sind durch Elementaranalyse, IR- und ^1H -NMR-Daten (bezogen auf TMS in CCl_4) nachgewiesen worden.

Verbindung (2): IR-Banden bei 3,3, 3,4 (st), 3,5, 6,2 (sw), 6,7, 6,85 (Doppelbande; st), 7,3 (st), 14,3 (st) μ . NMR-Banden bei 1,09 (2 CH_3 in 4-Stellung), 2,77 (Doublett-Paar für CH_2 in 5-Stellung), 4,2 (Doublett-Paar für CH in 2-Stellung), 7,2 (Multipl. für 2-Phenyl), Multipl., zentriert bei 1,6 ppm für die NH -Gruppe und die 3- CH_2 -Gruppe. Verbindung (3): IR-Banden bei 3,3, 3,4 (st), 3,5, 3,6, 6,2 (sw), 6,7, 6,85 (Doppelbande; st), 7,2, 7,35 (st), 8,45, 8,95 (st), 14,3 (st) μ . NMR-Banden bei 0,85 (CH_3 -Gruppen), 2,1 (N-CH_2), 3,4 (Tripl. für CH), 7,1 (C_6H_5) ppm.

Die Metallierung einiger anderer tertiärer Amine durch Butyllithium führt – wie von Hauser^[4] untersucht worden ist – offenbar direkt zu einem ortho-Metallierungsprodukt, beim Benzyl-dimethylamin ganz ausschließlich. Unsere Versuche dagegen weisen auf die Bildung eines 2-metallierten Zwischenprodukts in einer der Ausbeute an (2) + (3) entsprechenden Mindestmenge hin.

Eingegangen am 11. April 1967 [Z 488]

[*] Prof. Dr. A. G. Anderson und Dr. M. T. Wills
Department of Chemistry, University of Washington
Seattle, Washington 98105, USA

[1] Mit Unterstützung durch den State of Washington Initiative 171 Funds for Research in Biology and Medicine. – Aus M. T. Wills, Ph.D. Thesis, University of Washington, Seattle, 1965.

[2] G. Wittig u. L. Löhmann, Liebigs Ann. Chem. 550, 260 (1942).

[3] H. E. Zimmerman in: Molecular Rearrangements. Interscience Publishers, New York 1963, S. 372–377; D. J. Cram: Fundamentals of Carbanion Chemistry. Academic Press, New York 1965, S. 165, 230–233.

[4] F. N. Jones u. C. R. Hauser, J. org. Chemistry 27, 701 (1962); F. N. Jones, M. F. Zinn u. C. R. Hauser, ibid. 28, 663 (1963); F. N. Jones, R. L. Vaulx u. C. R. Hauser, ibid. 28, 3461 (1963); W. M. Puterbaugh u. C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 85, 2467 (1963).

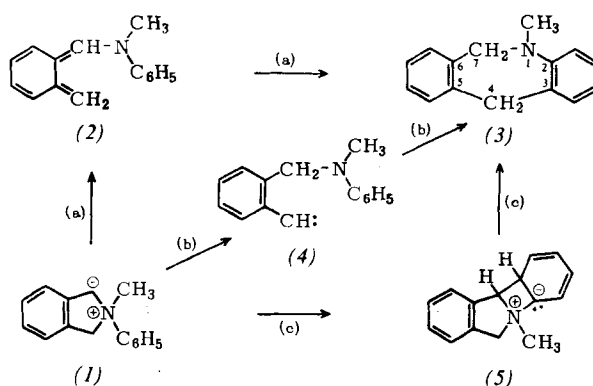
[5] U. Schöllkopf u. H. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 663, 22 (1963); P. T. Lansbury, V. A. Pattison, J. D. Sidler u. J. B. Bieber, J. Amer. chem. Soc. 88, 78 (1966); Y. Makisumi u. S. Notsumoto, Tetrahedron Letters 1966, 6393.

Zum Mechanismus der Wittig-Umlagerung des *N*-Methyl-*N*-phenylisindolinium-jodids

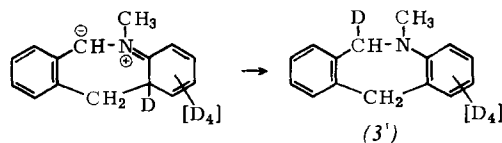
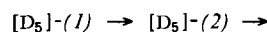
Von P. P. Gaspar und T. C. Carpenter[*]

Herrn Professor Georg Wittig in Verehrung
zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Reaktion des *N*-Methyl-*N*-phenylisindolinium-jodids [(1) + HJ] mit Phenyllithium zum *N*-Methyl-2,3;5,6-dibenzo-1-azacyclohepta-2,5-dien (3) deuteten Wittig, Closs und Mindermann^[1] 1955 als Ergebnis einer Ylid-Umlagerung (a). Andere Erklärungsmöglichkeiten sind mit einer α -Eliminierung (b) zu einem Carben (4) sowie mit einer Art Sommelet-Umlagerung (c) gegeben.



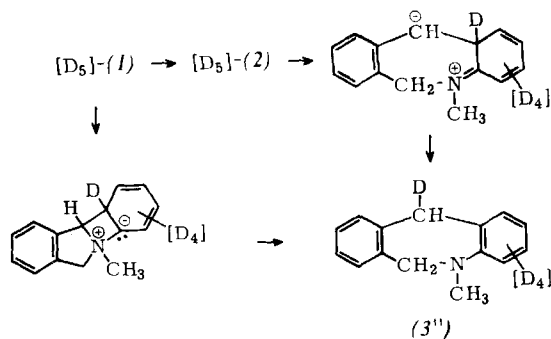
Arbeitet man mit einer in der *N*-Phenylgruppe deuterierten Verbindung (1), so läßt sich Mechanismus (a) von den Mechanismen (b) und (c) unterscheiden und als zutreffend nachweisen. Wir hatten die *N*-Phenylgruppe zu 68,4 % deuteriert und fanden NMR-spektroskopisch, daß Verbindung (3) $1,27 \pm 0,03$ Protonen in 7-Stellung und $2,01 \pm 0,02$ Protonen in 4-Stellung enthält; d.h. der Deuterium-Anteil in diesen Stellungen beträgt $0,73 \pm 0,05$ bzw. $0,00 \pm 0,05$ Atome. Verbindung (3), oder (3'), bildet sich also in mindestens 73 % Ausbeute nach dem von Wittig und Mitarbeitern vorgeschlagenen Mechanismus (a).



Die Methylen-NMR-Signale von (3) – bei $-4,26$ und $-4,07$ ppm (gegen TMS in CS_2 als äußerer Standard) – wurden durch Vergleich mit der in 4-Stellung deuterierten Verbindung zugeordnet. $[\text{4-D}]-(3)$ haben wir durch die nach Wittig^[1] ausschließlich in 4-Stellung erfolgende Metallierung von (3) mit Phenyllithium und folgende Hydrolyse mit D_2O hergestellt.

Falls Mechanismus (b) oder (c) richtig gewesen wäre, müßte (3'') gebildet worden, d.h. Deuterium aus der deuterierten *N*-Phenylgruppe in 4-Stellung eingetreten sein. Bei einer Metallierung nach der erwähnten Methode müßte es zudem zu einer erheblichen Abnahme des Deuterium-Gehalts in der hypothetischen Verbindung (3'') kommen. Die Zwischenschaltung eines Benzocyclobutens, das sich nach dem Mechanismus (a) durch eine Stevens-Umlagerung aus (1) gebildet haben könnte und sich dann zu (2) öffnet, darf wegen der als

stabil bekannten 1-Amino-benzocyclobutene [2,3] ausgeschlossen werden. Versuche, die intermediäre Komponente (2) zu isolieren, sind im Gang.



Eingegangen am 28. April 1967 [Z 503]

[*] Prof. Dr. P. P. Gaspar und T. C. Carpenter
Department of Chemistry, Washington University
Saint Louis, Missouri 63130, USA

[1] G. Wittig, G. Closs u. F. Mindermann, *Liebigs Ann. Chem.* 594, 89 (1955).

[2] L. Horner, W. Kirmse u. K. Muth, *Chem. Ber.* 91, 430 (1958).

[3] J. A. Skorcz u. J. E. Robertson, *J. med. Chemistry* 8, 255 (1965).

Reaktion von Dehydrobenzol mit α -Methylstyrol

Von E. Wolthuis und W. Cady[*]

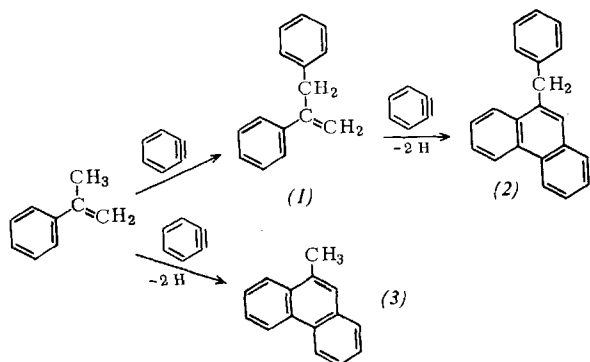
Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Dehydrobenzol reagiert mit Isosafrol und Isoeugenol unter normaler 1,4-Addition zu substituierten Phenanthrenen [1]. Wir fanden, daß die Umsetzung von Dehydrobenzol mit α -Methylstyrol sowohl unter Substitution als auch unter Addition verläuft.

Lösungen von 0,1 mol Anthranilsäure in Tetrahydrofuran (THF) und von 0,19 mol Isoamylnitrit in THF wurden bei 55 bis 60°C gleichzeitig zu einer Lösung von 0,1 mol α -Methylstyrol in THF gegeben. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Benzol gelöst und die Lösung mit verdünnter Natronlauge extrahiert, um dunkelfarbige saure Verbindungen, u.a. Acridon, zu entfernen. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand in Hexan gelöst, von ungelöstem Acridon filtriert und an einer Aluminiumoxid-Säule chromatographiert. Mit Hexan und anschließend mit Hexan, das bis zu 20% Benzol enthielt, ließen sich folgende Verbindungen in der Reihenfolge, in der sie genannt sind, eluieren:

2,3-Diphenylpropen (1) [2], 6,19 g (32%), Kp = 100–105°C/1 Torr, 293°C/750 Torr. Strukturbeweis: NMR-Spektrum, Hydrierung, Bromierung.

9-Benzylphenanthren (2) [3], 4,70 g (17,5%), Fp = 155 bis 156°C; Pikrat: Fp = 120,5–121°C. Strukturbeweis: NMR-Spektrum, UV-Spektrum.



9-Methylphenanthren (3) [4], 0,75 g (4%), Fp = 93,1–93,6°C, Pikrat: Fp = 154,5–156°C. Strukturbeweis: NMR-Spektrum, UV-Spektrum.

Verbindung (3) sollte sich durch eine normale Diels-Alder-Reaktion und anschließende Aromatisierung unter Abspaltung von Wasserstoff bilden. Die intermediäre Dihydro-Verbindung konnten wir jedoch ebenso wenig finden wie Benzol (Gaschromatographie), das sich bei der Reaktion des abgespaltenen Wasserstoffs mit Dehydrobenzol bilden müßte.

Verbindung (1) entsteht vermutlich bei der Substitution des Allyl-Wasserstoffs durch einen Phenylrest. Die Ausbeuten an (1) und (3) zeigen, daß diese Substitution mit der 1,4-Addition konkurrenzfähig ist.

Verbindung (2) bildet sich aus (1) durch 1,4-Addition von Dehydrobenzol. Erzeugt man nämlich Dehydrobenzol in einer Lösung von (1) in Tetrahydrofuran, so erhält man (2) als einziges Produkt.

Eingegangen am 7. März 1967 [Z 462]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Dr. E. Wolthuis und W. Cady
Chemistry Department, Calvin College
1331 Franklin Street, S.E.
Grand Rapids, Michigan 49506 (USA)

[1] S. F. Dyke, A. R. Marshall u. J. P. Watson, *Tetrahedron* 22, 2515 (1966).

[2] K. T. Serijan u. P. H. Wise, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 4766 (1951).

[3] W. Bonner u. A. Mosher, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 4249 (1948).

[4] M. Sargent u. C. Timmons, *J. chem. Soc. (London)* 1964, 5544.

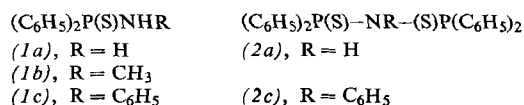
Produkte der thermischen Zersetzung von Diphenylthiophosphinsäureamiden. Neue Synthesen von Phosphorheterocyclen

Von R. A. Shaw und E. H. M. Ibrahim[*]

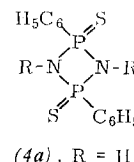
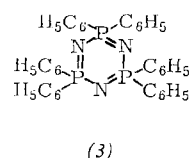
Herrn Professor Georg Wittig in Verehrung zum 70. Geburtstag gewidmet

Über die thermische Zersetzung von Phenylthiophosphonsäure-diamiden haben wir bereits berichtet [1]. Bei Diphenylthiophosphinsäureamiden (1) spielt sich die thermische Zersetzung in noch komplizierterer Weise ab.

Die Stammverbindung (1a) zersetzt sich bei 280°C in ca. 1/2 Std. unter NH₃-Entwicklung zu dem nichtcyclischen Dimeren, dem Bis(diphenylthiophosphinsäure)imid (2a) (Ausb. 68%; Fp = 213°C). Daneben entstanden 2,2,4,4,6,6-Hexa-



phenyl-1,3,5-triaza-triphosphorin (3) (Ausb. 7%; Fp = 232°C) und das cyclische Dimere 2,4-Diphenylcyclodiphosphazan-2,4-bissulfid (4a) (Ausb. 17,3%; Fp = 242°C) unter H₂S- bzw. Benzol-Abspaltung. Die Strukturen (2a), (3) und (4a) haben wir durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und IR-Spektroskopie, für (3) weiterhin durch Mischschmelzpunkt und für (4a) durch hydrolytische Spaltung bewiesen.



Die thermische Zersetzung von (1b) (300–310°C; ca. 1/2 Std.) führt zu (3) als Hauptprodukt; als begleitende neue Verbindung findet man Bis(diphenyl-N-methylimidophosphin-