

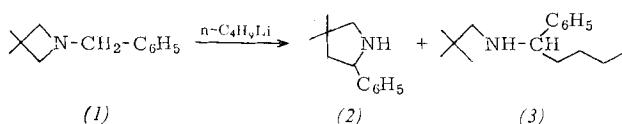
### Wittig-Umlagerung eines tertiären Amins<sup>[1]</sup>

Von A. G. Anderson und M. T. Wills<sup>(\*)</sup>

Herrn Professor Georg Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Die durch starke Basen katalysierte Umlagerung von Äthern ist vor 25 Jahren von *Wittig* und *Löhmann*<sup>[2]</sup> entdeckt und seither<sup>[3]</sup> 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 (Jonenpaar-, Svi-, Radikal-) [5] interpretiert werden.



Zum Vergleich wurde (2) aus  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -nitrobutyrophenon 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  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (bezogen auf TMS in  $\text{CCl}_4$ ) 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)  $\mu$ . NMR-Banden bei 1,09 (2 CH<sub>3</sub> in 4-Stellung), 2,77 (Doublett-Paar für CH<sub>2</sub> in 5-Stellung), 4,2 (Doublett-Paar für CH in 2-Stellung), 7,2 (Multiplett für 2-Phenyl), Multiplett, zentriert bei 1,6, ppm für die NH-Gruppe und die 3-CH<sub>2</sub>-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)  $\mu$ . NMR-Banden bei 0,85 (CH<sub>3</sub>-Gruppen), 2,1 (N-CH<sub>2</sub>), 3,4 (Triplet für CH), 7,1 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ppm.

Die Metallierung einiger anderer tertiärer Amine durch Butyllithium führt – wie von Hauser<sup>[4]</sup> 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 Carbocation Chemistry. Academic Press, New

Fundamentals of Carbaniion Chemistry. Academic Press, New York 1965, S. 165, 230–233.

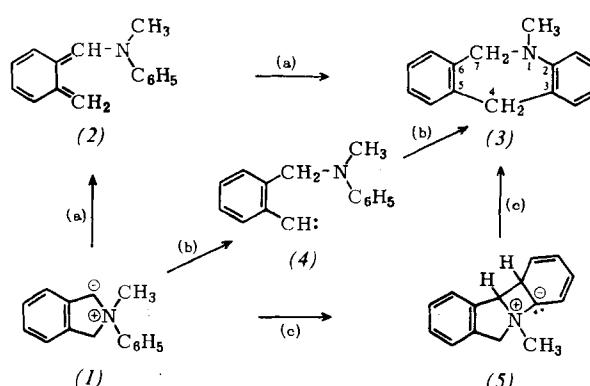
[5] U. Schöllkopf u. H. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 663, 22 (1963); P. T. Lansbury, V. A. Pattison, J. D. Sidler u. J. B. Bieber, J. Amer. chem. Soc. 88, 78 (1966); Y. Makisumi u. S. Notzumoto, Tetrahedron Letters 1966, 6393.

## Zum Mechanismus der Wittig-Umlagerung des *N*-Methyl-*N*-phenylisoindolinium-iodids

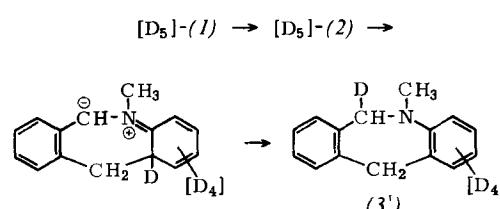
Von P. P. Gaspar und T. C. Carpenter<sup>[\*]</sup>

*Herrn Professor Georg Wittig in Verehrung  
zum 70. Geburtstag gewidmet*

Die Reaktion des *N*-Methyl-*N*-phenylisoindolinium-jodids [(1) + HJ] mit Phenyllithium zum *N*-Methyl-2,3;5,6-dibenzo-1-azacyclohepta-2,5-dien (3) deuteten Wittig, Closs und Mindermann<sup>[1]</sup> 1955 als Ergebnis einer Ylid-Umlagerung (a). Andere Erklärungsmöglichkeiten sind mit einer  $\alpha$ -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 enthielt; 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  $\text{[4-D]}-(3)$  – bei  $-4,26$  und  $-4,07$  ppm (gegen TMS in  $\text{CS}_2$  als äußerer Standard) – wurden durch Vergleich mit der in 4-Stellung deuterierten Verbindung zugeordnet.  $[4\text{-D}]-\text{(3)}$  haben wir durch die nach Wittig<sup>[1]</sup> ausschließlich in 4-Stellung erfolgende Metallierung von  $(3)$  mit Phenyllithium und folgende Hydrolyse mit  $\text{D}_2\text{O}$  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 dem hypothetischen Verbindung (3') kommen. Die Zwischen schaltung 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 al-