

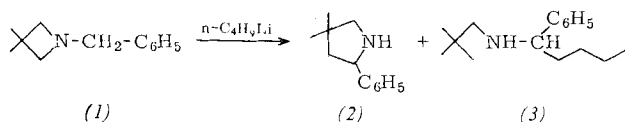
## Wittig-Umlagerung eines tertiärenamins<sup>[1]</sup>

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<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 tertiärenamins [(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-,  $S_Ni$ -, Radikal-) [5] interpretiert werden.



Zum Vergleich wurde (2) aus  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -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)  $\mu$ . 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)  $\mu$ . 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<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 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).

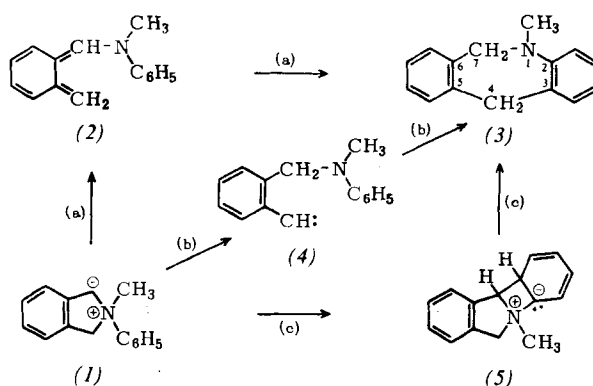
[5] U. Schöllkopf u. H. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 663, 22 (1963); P. T. Lansbury, V. A. Pattison, J. D. Sidler u. J. B. Bieber, J. Amer. chem. Soc. 88, 78 (1966); Y. Makisumi u. S. Notsumoto, Tetrahedron Letters 1966, 6393.

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

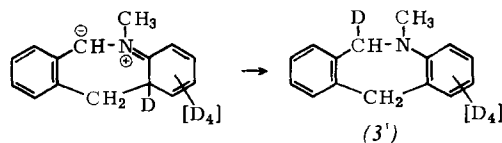
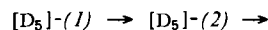
Von P. P. Gaspar und T. C. Carpenter[\*]

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<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 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. [4-D]-(3) haben wir durch die nach Wittig<sup>[1]</sup> 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