

Tabelle 1. Umsetzung der Sulfonamide (1) und (2) mit Organolithium-Reagentien RLi.

Substrat	RLi, R=	Solvans	T []	t [h]	(7)	(8)	Ausbeute [%] (C ₆ H ₅) ₂ NH
(1)	C ₆ H ₅	[a]	0	5	57	6	
	C ₆ H ₅	[b]	0	2	61	3	
	n-C ₄ H ₉	[a]	0	5	58	3	
	n-C ₄ H ₉	[b]	0	2	55	3	
	CH ₃	[a]	0	5	26	4	
(2)	C ₆ H ₅	[a]	34	3	48	25	
	n-C ₄ H ₉	[a]	34	3	43	—	
	n-C ₄ H ₉	[b]	60	3	37	11	

[a] Diäthyläther.

[b] Tetrahydrofuran.

3348 cm⁻¹ zeigen. Als Nebenprodukt ließ sich Diphenylamin isolieren (Tabelle 1). Der Vergleich mit einem aus 1,2-Bis(phenylsulfonyl)benzol mit Kaliumanilid hergestellten Präparat^[11] beweist für (7) die Konstitution von 2-Anilino-diphenylsulfon. Daher ist (8) das 2-Anilino-4'-methyldiphenylsulfon. Wir interpretieren den Reaktionsverlauf anhand des unten angegebenen Schemas.

Es erscheint bemerkenswert, daß offenbar eine der an Stickstoff gebundenen Phenyl-Gruppen metalliert wird, was für die gewichtige Beteiligung von Grenzformen des Typs



am Grundzustand derartiger Sulfonamide spricht, deren positivierter Stickstoff diese Metallierung erleichtert^[12]. Als treibende Kraft der unter erstaunlich milden Bedingungen ablaufenden Umlagerung wird der Übergang der Phenyl-Anionen (3) bzw. (4) in die resonanzstabilisierten Stickstoff-Anionen (5) bzw. (6) angesehen. Die beachtliche Geschwindigkeit der Reaktionen folgt daraus, daß die – auch unabhängig nachgeprüfte – gelbe (in Diäthyläther) oder orange (in THF) Farbe von (5) und (6) schon gleich nach Zugabe von RLi zu den Sulfonamiden zu beobachten ist.

Daß die gleichen Produkte (7) und (8) auch bei Behandlung der Sulfonamide (1) und (2) mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen, ist seit langem bekannt^[13] und konnte jetzt von uns bestätigt werden (Ausbeute > 50%). Die unter der plausiblen Annahme einer intramolekularen^[4] Synchronreaktion formulierbaren MO-Modelle des Übergangszustandes der kationischen Umlagerung lassen sich ohne weiteres auf einen rein thermischen Prozeß übertragen. Bei der Thermolyse des Sulfonamids (1) bei 230 °C (12 h) wurden in der Tat bis zu 26% Sulfon (7) isoliert!

Wir ziehen in Betracht, daß eine ähnliche Trichotomie der Umlagerungsmöglichkeiten auch für mit anderen Säureresten substituierte (Di)phenylamin-Derivate bestehen sollte.

Eingegangen am 9. November 1973 [Z 981]

[1] G. Köbrich, Chem. Ber. 92, 2981 (1959). Wir danken Herrn Prof. Köbrich für das Vergleichspräparat.

[2] A priori wäre bevorzugte Metallierung des direkt an die Sulfonyl-Gruppe gebundenen Phenylrings zu erwarten gewesen, da bekannt ist, daß z.B. Diphenylsulfon durch Butyllithium sehr leicht in *ortho*-Stellung metalliert wird [vgl. J. M. Mallan u. R. L. Bebb, Chem. Rev. 69, 693 (1969)]. Eine kinetisch kontrollierte Primärmetallierung der entsprechenden Positionen in (1) und (2) mit anschließender Transmetallierung ist nicht auszuschließen. – Sie konnte inzwischen (Anmerkung bei der Korrektur, 8.3.1974) nachgewiesen werden.

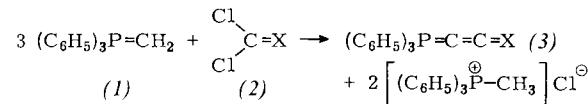
[3] J. Halberkann, Ber. Deut. Chem. Ges. 55, 3074 (1922).

[4] Vgl.: M. J. S. Dewar in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Wiley-Interscience, New York 1963, Bd. 1, S. 308.

Neue Synthese von Keteniminyliden-triphenylphosphoranen und Thioketenyliden-triphenylphosphoran

Von Hans Jürgen Bestmann und Günter Schmid^[1]

Bei der Umsetzung von Methyltriphenylphosphoran (1) mit Isocyaniddichloriden ((2), X=N—R) im Molverhältnis 3:1 bilden sich durch doppelte Umylidierung^[11] neben Methyltriphenylphosphoniumchlorid, das aus der Reaktionslösung ausfällt, Keteniminyliden-triphenylphosphorane ((3), X=NR).



Die analoge Reaktion von (1) mit Thiophosgen ((2), X=S)^[12] ergibt Thioketenyliden-triphenylphosphoran ((3), X=S).

Tabelle 1. Produkte vom Typ (3).

Vor- bindung	X	Fp [°C]	Ausbeute [%]
(3a)	N—C ₆ H ₅	151–152	80
(3b)	N—p-C ₆ H ₄ Cl	183	75
(3c)	N—o,p-C ₆ H ₃ Cl ₂	161	73
(3d)	N—CH ₃	157–158	70
(3e)	N—C ₆ H ₁₁	137–139	68
(3f)	S	218–220	60

Im IR-Spektrum der Verbindungen (3) erscheint jeweils eine starke Kumulen-Bande bei 2000 cm⁻¹; an (3f) beobachtet man zusätzlich eine Absorption bei 2150 cm⁻¹.

Arbeitsvorschrift:

Zur salzfreien Lösung^[11b] von 124 g (450 mmol) Methyltriphenylphosphoran in 1 l Benzol-Tetrahydrofuran (1:1) tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur 150 mmol eines Isocyaniddichlorids. Nach 1 h wird vom Niederschlag (Methyltriphenylphosphoniumchlorid) abgesaugt, aus dem Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Äthylacetat umkristallisiert. Ausbeuten und Schmelzpunkte der so erhaltenen Keteniminyliden-triphenylphosphorane zeigt Tabelle 1.

Eingegangen am 4. Dezember 1973 [Z 986]

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. G. Schmid
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

[1] a) H. J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962); b) Angew. Chem. 77, 609 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 583 (1965).

[2] Zu einer völlig anders verlaufenden Synthese der Verbindungen (3) vgl.: C. N. Matthews u. G. H. Birum, Tetrahedron Lett. 1966, 5707; J. Amer. Chem. Soc. 90, 3842 (1968); G. H. Birum u. C. N. Matthews, Chem. Ind. (London) 1968, 653.

¹³C-NMR-Spektren von Diazoalkanen^[1]

Von Joachim Firl, Wolfgang Runge und Werner Hartmann^[*]

Aus der extremen Abschirmung des terminalen C-Atoms sowie der chemischen Verschiebung des mittleren C-Atoms im ¹³C-NMR-Spektrum^[2] von Keten (1) geht – in Einklang mit anderen experimentellen Befunden – hervor, daß die mesomere Grenzform (1b) wesentlich zur Beschreibung des Grundzu-

[*] Univ.-Doz. Dr. J. Firl, Dr. W. Runge und Dipl.-Chem. W. Hartmann
Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21