

HORST KÖNIG, HORST METZGER *) und KURT SEELERT Über Schwefel-Ylide, VIII¹⁾

Umsetzungen des Dimethyl-oxo-sulfoniummethyldes mit Olefinen, Aromaten und Alkylierungsmitteln

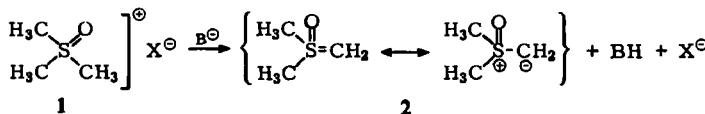
Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,

Ludwigshafen am Rhein

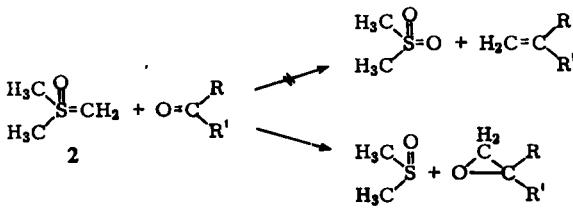
(Eingegangen am 19. März 1965)

Dimethyl-oxo-sulfoniummethyliid (2) reagiert mit α,β -ungesättigten Carbonamiden zu Cyclopropan-carbonsäureamiden oder Pyrrolidonen. Im Gegensatz zu elektrophilen aktivierten Olefinen erweisen sich elektronenreiche ungesättigte Systeme als reaktionsträge. Einige Aromaten werden durch 2 methyliert. Die Einwirkung von Alkylierungsmitteln auf 2 verläuft in überraschender Weise.

Die großen präparativen Erfolge mit Phosphor-Ylidern²⁾ regten in den letzten Jahren auch zahlreiche Untersuchungen³⁾ auf dem Gebiet der Schwefel-Ylide an. Wie Phosphor bildet auch der Schwefel Oniumsalze und verfügt als Element der 2. Reihe des Periodensystems über unbesetzte d-Niveaus, die zur Stabilisierung benachbarter freier Elektronenpaare beitragen können. Unter diesem Aspekt studierten erstmals *Corey* und *Chaykovsky*⁴⁾ die Darstellung des Dimethyl-oxo-sulfoniummethylids (**2**) aus Trimethyl-oxo-sulfoniumsalzen (**1**)⁵⁾ und starken Basen:



Die Umsetzung von 2 mit Carbonylverbindungen^{3b)} führte jedoch nicht zu einem Austausch des Sauerstoffs gegen die Methylengruppe, vielmehr bildeten sich in teilweise sehr guten Ausbeuten die entsprechenden Oxirane:



^{*)} Neue Anschrift: BASF, Landwirtschaftliche Abt., Limburgerhof/Pfalz.

¹⁾ VII. Mitteil.: *H. König* und *H. Metzger*, Tetrahedron Letters [London] 1964, 3003.

I. Mitteil.: *H. Metzger und K. Seelert*, Z. Naturforsch. **18b**, 335 (1963).

2) S. Tripett, Quart. Rev. 17, 406 (1963).

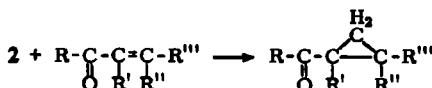
³⁾ a) *A. W. Johnson und R. B. La Count*, J. Amer. chem. Soc. 83, 417 (1961); *V. J. Hruby und*

A. W. Johnson, ebenda **84**, 3586 (1962); *A. W. Johnson*, J. org. Chemistry **28**, 252 (1963);
b) *E. J. Corey* und *M. Chaykovsky*, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3782 (1962); Tetrahedron Letters [London] **1963**, 169; c) *V. Franzen* und *H.-J. Schmidt*, Chem. Ber. **94**, 2937 (1961).

⁴⁾ E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. **84**, 867 (1962).

5) R. Kuhn und H. Trischmann, Liebigs Ann. Chem. 611, 117 (1958); R. T. Major und H. J. Hess, J. org. Chemistry 23, 1563 (1958); S. G. Smith und S. Winstein, Tetrahedron [London] 3, 317 (1958).

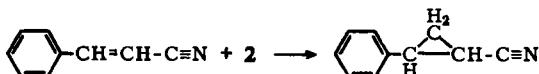
Im Falle α - β -ungesättigter Carbonylverbindungen dagegen wurde die Entstehung von Cyclopropanderivaten beobachtet, eine Reaktion, die Phosphor-Ylide nur bei sterisch gehinderten Carbonylgruppen eingehen⁶⁾:



Diese Ergebnisse der amerikanischen Autoren schieden zwar das Ylid 2 als Ersatz für Triphenylphosphoniummethylyid in der Olefinierungsreaktion aus, deuteten jedoch andere präparative Möglichkeiten des neuen Agens an. Sie erinnerten ferner etwas an die Reaktionsweise des Diazomethans, was uns veranlaßte, die Reaktionsfähigkeit des Dimethyl-oxo-sulfoniummethylyids (2) gegenüber einer Reihe weiterer ungesättigter oder OH-acider Systeme zu untersuchen.

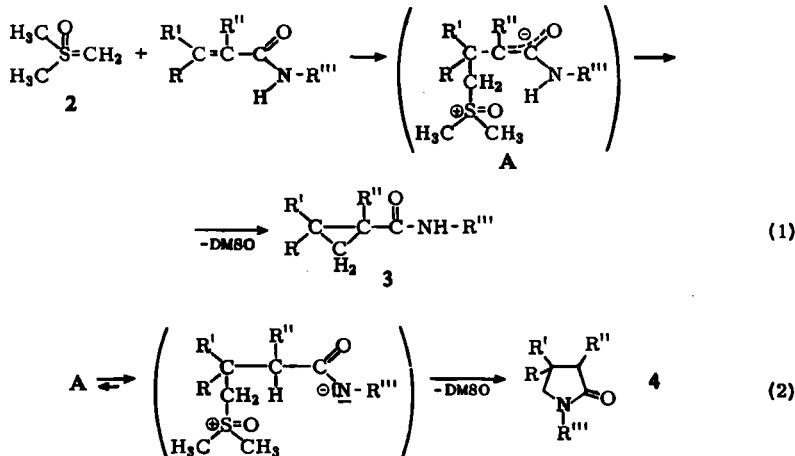
A. UMSETZUNGEN VON DIMETHYL-OXO-SULFONIUMMETHYLID MIT KOHLENSTOFF-KOHLENSTOFF-DOPPEL-BINDUNGSSYSTEMEN

Zimtsäurenitril reagierte mit **2** in einer Gesamtausbeute von 52% erwartungsgemäß zu einem Gemisch aus *cis*- und *trans*-2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-nitril⁷⁾ im Verhältnis 2.8 : 1.



Daneben entstand ein nicht näher untersuchtes hochsiedendes Gemisch, das nach dem IR-Spektrum unter anderem Nitril- sowie Amidfunktionen enthält, die wohl bei der wäßrigen Aufarbeitung entstanden sind.

Beim Versuch, diese Cyclisierungsmethode zur Synthese von Cyclopropancarbon-säureamiden aus α . β -ungesättigten Carbonamiden zu verwerten, fanden wir jedoch als



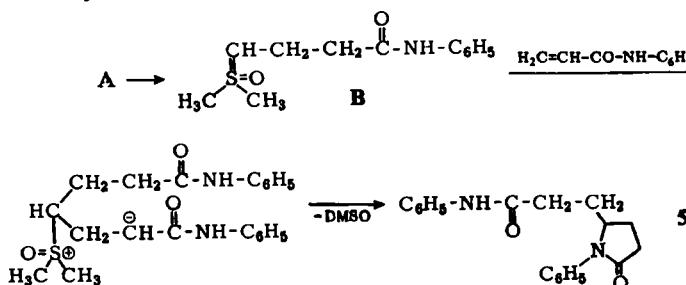
6) J. P. Freeman, Chem. and Ind. 1959, 1254.

⁷⁾ Vorläufige Mitteil.: *H. König* und *H. Metzger*, Z. Naturforsch. **18b**, 976 (1963).

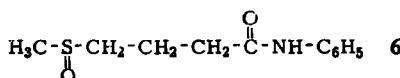
Hauptprodukte überraschend Pyrrolidone⁸⁾. Nach Anlagerung des Ylids **2** zum nicht isolierten Betain **A** kann die Reaktion offenbar in zwei Richtungen ablaufen.

Nach Gl. (1) erfolgt die Bildung des Cyclopropanderivats **3** unter Austritt von Dimethylsulfoxid^{*)}. Bei Gl. (2) dürfte der S_{Ni}-Reaktion zum Pyrrolidonring **4** eine Protonverschiebung unter Ausbildung des nucleophilen Amid-Ions vorausgehen.

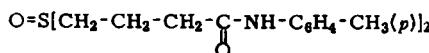
Dem Betain **A** stehen jedoch noch weitere Möglichkeiten der Stabilisierung zur Verfügung: Bei der Umsetzung von Acrylsäure-anilid mit **2** in Dimethylsulfoxid isolierten wir neben 67% *N*-Phenyl-pyrrolidon-(2) zu rund 8% eine Verbindung C₁₉H₂₀N₂O₂, der nach dem IR-^{**}) und Kernresonanzspektrum ^{***}) die Struktur **5** zukommt, offenbar entstanden durch (intramolekulare?) Ausbildung eines Ylids **B** und dessen erneute Addition an Acrylanilid.



Weiter wurden 8% einer Verbindung C₁₁H₁₅NO₂S (**6**) isoliert, die die infrarotspektroskopischen Charakteristika eines Sulfoxids (1014/cm) und eines Anilids (3401, 3226, 1678, 1600, 1548, 754/cm) zeigt und deren Kernresonanzspektrum[†]) ebenfalls im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur **6** des γ -Methylsulfin-butylanilids steht.



Da Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel verwendet wurde, ist eine Michael-Addition des Dimethylsulfoxid-Anions⁴⁾ an Acrylanilid unter Bildung von **6** nicht ausgeschlossen. Wir erhielten jedoch aus **2** und Acrylsäure-*p*-toluidid auch beim Arbeiten in Benzol oder Cyclohexan eine Verbindung vom Schmp. 218°, der wir nach Analyse, IR-Spektrum⁺⁺) und aufgrund der reduktiven Entschwefelung mit Raney-Nickel in Alkohol zu Buttersäure-*p*-toluidid die Konstitution des Bis-[3-*p*-tolylcarbamoyl-propyl]-sulfoxids zuordnen:



Die Bildung derartiger Sulfoxide aus dem Ylid **2** ist also grundsätzlich möglich.

⁸⁾ Vorläufige Mitteil.: *H. Metzger und K. Seelert*, Angew. Chem. **75**, 919 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 624 (1963).

^{*)} DMSO = Dimethylsulfoxid.

^{**) NH 3333; Anilid 1695, 1675, 1595, 1538; C₆H₅ 762, 748, 696/cm.}

^{***} 1 NH Singulett 10.35, 10 aromat. H 7.2–8.1, 9 aliphat. H 1.4–3.0 ppm.

^{†)} 1 NH 8.92, 5 aromat. H 7.0–7.8, 3 H Singulett (CH₃SO) 2.58, 6 aliphat. H 1.90–3.0 ppm.

⁺⁺⁾ NH bei 3268, Anilid 1647, 1585, 1515, Sulfoxid 1003, *p*-Subst. 810/cm.

Weitere Beispiele für die Bildung von Pyrrolidonen und Cyclopropancarbonamiden zeigt die Tabelle.

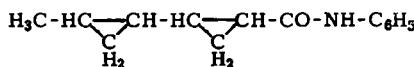
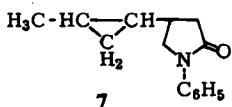
Beispiele für die Reaktion $2 + RR'C=CR''-CO-NHR''' \rightarrow 3 + 4$ ($R'' = H$)

R	R'	R'''	% Ausb. 4	Sdp./Torr oder Schmp.	% Ausb. 3	Sdp./Torr oder Schmp.
H	H	H	50	130°/12	0	
H	H	CH ₃	50	85°/10	0	
H	H	C ₆ H ₅	70	69°	0	
H	H	C ₆ H ₄ CH ₃ (<i>p</i>)	88	88°	0	
H	H	C ₆ H ₃ CH ₃ (<i>p</i>)Cl(<i>m</i>)	95	80°	0	
CH ₃	H	C ₆ H ₅	80	45°	11	108°
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	45	112°/0.4	30	119°/0.4
C ₆ H ₅	H	H	0		40	188°
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	70	180°/0.2	20	146°
H ₃ C-CH=CH	H	C ₆ H ₅	76 ^{a)}	48°	13 ^{b)}	155°/0.3

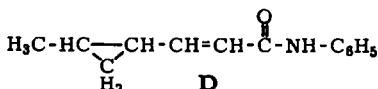
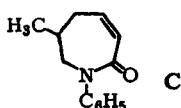
^{a)} Es entsteht 7.

^{b)} Es entsteht 8.

Beim Sorbinsäure-anilid konnte man nach diesen Ergebnissen eine Cyclisierung zum 7-Ring erwarten. Die durch Analysen, IR- und Kernresonanzspektren charakterisierten Reaktionsprodukte 3-[2-Methyl-cyclopropyl]-1-phenyl-pyrrolidon-(5) (7) und



1-[2-Methyl-cyclopropyl]-cyclopropan-carbonsäure-(2)-anilid (8) lassen auch tatsächlich die primäre Addition von 2 in der δ -Position erkennen. Es folgt jedoch nicht der Ringschluß zum spannungsmäßig ungünstigen 1-Methyl-6-phenyl-6-aza-cyclohepten-(3)-on-(5) (C), sondern offenbar zum β -[2-Methyl-cyclopropyl]-acrylanilid (D), das als System mit aktivierter Doppelbindung mit überschüssigem 2 erneut reagieren kann.

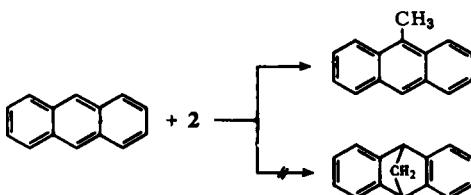


Im Gegensatz zu den bisher behandelten elektrophilen C=C-Systemen zeigten einfache oder gar elektronenreiche Kohlenstoffmehrfachbindungen gegenüber 2 keine Reaktivität. Cyclohexen, Diphenylacetylen, Butadien und 1-Piperidino-cyclohexen-(1) setzten sich selbst unter verschärften Bedingungen nicht um. Auch Vinylcyclohexyläther und N-Vinyl-piperidon-(2) wurden unverändert zurückgewonnen.

Als praktisch inert gegenüber 2 erwiesen sich auch Aromaten, die keine stark elektronenziehenden Substituenten tragen; Benzol, Chlorbenzol und 1-Brom-naphthalin

reagierten nicht ohne weiteres. Dagegen lieferte Anthracen mit 1 Äquivalent 2 bei 100° neben 83% unverbrauchtem Anthracen zu etwa 15% 9-Methyl-anthracen⁹⁾.

Mit 2 Äquivalenten 2 erhielten wir neben 54% nicht umgesetztem Anthracen 45% 9-Methyl-anthracen. Die Bildung von mehr als Spuren 9,10-Methano-9,10-dihydro-anthracen ließ sich UV-spektroskopisch ausschließen:



Schließlich gelang auch die Überführung von Benzol in Toluol in Ausbeuten von 15%, wenn die Umsetzung mit 2 bei 30° in Dimethylsulfoxid unter Zusatz von Kupfer(I)-chlorid durchgeführt wurde. Ob in diesen Fällen eine thermische bzw. katalytische Zersetzung von 2 zu Methylen stattfindet (möglicherweise als Kupferkomplex, analog den Cu²⁺-katalysierten Zersetzung des Diazomethans¹⁰⁾) erscheint fraglich, da sich keine Anhaltspunkte für die Bildung von Tropiliden fanden.

Dagegen darf man bei der lebhaften exothermen Reaktion von 2 mit Nitrobenzol⁹⁾ wohl eine nucleophile Substitution vermuten. Bei teilweiser Verharzung entsteht ein Gemisch von *o*- und *p*-Nitro-toluol mit unverbrauchtem Nitrobenzol. Die Ausbeute an Nitrotoluol beträgt dabei bis zu 67% des umgesetzten Nitrobenzols¹¹⁾.

Ähnliche exotherme Reaktionen mit starker Verharzung beobachteten wir auch mit *p*-Nitro-chlorbenzol, *p*-Nitro-benzonitril sowie mit Nitrosobenzol, das u. a. zu Nitrobenzol, Anilin und Azobenzol umgewandelt wurde.

B. UMSETZUNGEN VON DIMETHYL-OXO-SULFONIUMMETHYLID (2) MIT ALKYIERUNGSMITTELN

Eigenartigerweise gelingt die *S*-Alkylierung des Dimethylsulfoxids offenbar nur mit Methyljodid. Zahlreiche Versuche mit anderen Alkylierungsmitteln, z. B. Äthyljodid oder Methylchlorid, Dimethylsulfat, Benzylchlorid usw., führten stets zu Reaktionsprodukten, die man über eine *O*-Alkylierung deuten muß¹²⁾.

Wir untersuchten daher, ob sich 2 zu neuen Trialkyl-oxo-sulfoniumsalzen umsetzen läßt.

Die Reaktion von 2 mit Alkylierungsmitteln verlief stets exotherm und unter raschem Verbrauch des Alkalis.

⁹⁾ Vorläufige Mitteil.: H. Metzger, H. König und K. Seelert, Tetrahedron Letters [London] 1964, 867.

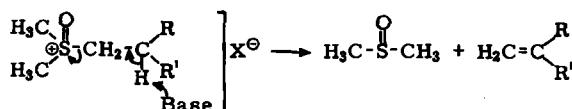
¹⁰⁾ Vgl. beispielsweise G. Wittig und M. Schlosser, Tetrahedron [London] 18, 1023 (1962); E. Müller und H. Fricke, Liebigs Ann. Chem. 661, 38 (1963).

¹¹⁾ Nach Erscheinen der vorläufigen Mitteilung⁹⁾ berichteten V. J. Traynelis und J. V. McSweeney (Abstracts of Papers, 148th Meeting of the Amer. chem. Soc. 1964, 12 S) über ähnliche Untersuchungen. Die Autoren diskutieren ein Radikal-Anion des Nitrobenzols als intermedialeres Produkt.

¹²⁾ I. c.⁵⁾ und eigene unveröffentlichte Versuche.

Mit Äthyljodid isolierten wir jedoch als einziges salzartiges Produkt einen Komplex aus Dimethylsulfoxid und Natriumjodid; Dimethylsulfat als Äthylierungsmittel er gab außerdem noch Natriummethylsulfat.

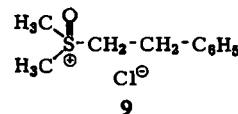
Wir vermuteten ursprünglich, daß sich die primär gebildeten Oxo-sulfoniumsalze in einer raschen β -Eliminierung zu Olefinen und Dimethylsulfoxid zersetzen würden:



Es gelang jedoch in keinem Falle, aus der Reaktionslösung mehr als Spuren gasförmiger Produkte zu isolieren. Unsere Versuchsbedingungen waren dabei so gewählt, daß die Löslichkeit der Olefine (Äthylen bzw. Propylen) in Dimethylsulfoxid das Ergebnis nicht verfälschen konnte.

Aus der Umsetzung von Benzylchlorid mit 2 isolierten wir eine thermisch instabile Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{JOS}$. Überraschend erfolgte also doppelte Benzylierung. Weiter isolierten wir Sulfoxide der Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{OS}$ (zweifache Benzylierung) und $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{OS}$ (dreifache Benzylierung), die sich zu den entsprechenden Sulfonen oxydieren ließen.

Da wir mit den Reaktionsbedingungen wechselnde Anteile (bis zu 45 %) an Trimethyl-oxo-sulfoniumjodid isolierten, glauben wir auf ein Säure-Basen-Gleichgewicht des Ylids 2 mit dem vermutlichen Primärprodukt 9 schließen zu können. Das neue Ylid, dessen bevorzugte Bildung allerdings nicht recht zu verstehen ist, würde dann weiterbenzyliert werden. Durch Übertragung von Alkylgruppen könnten sich die sterisch stark beengten benzylisierten Oxo-sulfoniumsalze dann zu Sulfoxiden stabilisieren. Da die hydrierende Entschwefelung der isolierten Verbindungen mit Raney-Nickel selbst bei 100° nur sehr unvollständig verlief und die IR- sowie kernresonanzspektroskopischen Daten keine eindeutige Aussage zulassen, bleibt die Verknüpfung der Gruppen vorerst offen.



Herrn Dr. W. Brügel danken wir sehr für Aufnahme und hilfreiche Diskussion von Infrarot- und Kernresonanzspektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE ¹³⁾

2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-nitril: Zur Lösung von 44.0 g $(\text{CH}_3)_3\text{SOJ}$ und 5.34 g NaH (90-proz.) in 400 ccm DMSO (entspr. 200 mMol 2) wurden 25.8 g (200 mMol) Zimtsäurenitril unter Eiskühlung getropft. Nach 48 stdg. Rühren bei 25° waren noch 35 mMol Alkali unverbraucht. Die orangefarbene Lösung wurde auf 500 g Eiswasser gegossen, 3 mal mit je 150 ccm ausgeäthert und der braune ölige Ätherrückstand (20.08 g) destilliert. Bei $77-87^\circ/2$ Torr destillierten 15.3 g eines farblosen Öls, das gaschromatographisch analysiert wurde. An

¹³⁾ Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge oder als Filme aufgenommen. Angegeben sind charakteristische und starke Banden. Die Kernresonanzspektren wurden in Deuteriochloroform oder -dimethylsulfoxid bei 60 MHz gemessen. Die δ -Werte sind in ppm angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan als internen Standard.

einer 2-m-Polyäthylenglykol-Säule bei 228° wurde eine Ausb. von 8.2% an Zimtsäurenitril und 33.2 sowie 13.6% an zwei weiteren Verbindungen bestimmt, nach den IR-Spektren und dem Kernresonanzspektrum des Gemisches sowie dessen Analyse *Phenylcyclopropynitrile*. Nach Feinfraktionierung wurde eine erstarrende Fraktion aus Petroläther umgelöst (Sdp._{0.8} 96–96.5°), Schmp. 27.5–28° (Lit.¹⁴⁾: 27–30°, Sdp._{1.4} 102°).

$C_{10}H_9N$ (143.2) Ber. C 83.88 H 6.34 N 9.78

Gef. C 83.6 H 6.4 N 10.2 Mol.-Gew. 136 (kryoskop. in Dioxan)

IR: 3030, 2227, 1605, 1499, 1458, 1075, 1064, 1026, 984, 746, 696/cm. NMR (CDCl₃): 3H komplex 1.25–1.65, 1H komplex 2.25–2.70, 5H komplex 6.99–7.50 ppm.

*Umsetzungen von Dimethyl-oxo-sulfoniummethyliid (2) mit
α,β-ungesättigten Carbonsäureamiden*

1) Mit Acrylsäure-anilid: Zu 60.0 g *Trimethyl-oxo-sulfoniumjodid* (270 mMol) und 36.75 g (250 mMol) *Acrylsäure-anilid* in 750 ccm DMSO wurden bei 40° 7.2 g *Natriumhydrid* innerhalb von 45 Min. gegeben. Nach 3 Stdn. Röhren bei 25° wurde auf Eiswasser gegossen und nach einigen Stdn. von 2.75 g farblosem, festem β -[5-Oxo-N-phenyl-pyrrolidinyl-(2)]-propion-anilid (5), Schmp. 170° (aus Essigester), abgesaugt.

$C_{19}H_{20}N_2O_2$ (308.4) Ber. C 74.00 H 6.54 N 9.09 O 10.38

Gef. C 73.6 H 6.8 N 9.4 O 10.2

IR: 3333 (NH); 1695 (Pyrrolidon); 1675, 1595, 1538 (Anilid); 1499, 1439, 1399, 1316, 760, 749, 696/cm (C₆H₅). NMR(CDCl₃): 1H s 10.35 (NH); 10H komplex 7.2–8.1 (aromat.); 9H m 1.4–3.0 ppm (aliphat.).

Das Filtrat wurde bei 1 Torr eingengegnet und der Rückstand mit Äther digeriert. Der Äther-extrakt ergab 27.1 g (67.2%) *N-Phenyl-pyrrolidon-(2)*, Schmp. 68° (Lit.¹⁵⁾: 68–69°).

$C_{10}H_{11}NO$ (161.2) Ber. C 74.51 H 6.88 N 8.69 O 9.93

Gef. C 74.3 H 7.0 N 8.6 O 9.9

Das IR-Spektrum stimmte mit dem eines authent. Produktes überein.

Der in Äther schwerlösliche Anteil des Verdampfungsrückstandes wurde aus Benzol umgelöst: 4.45 g farbloses kristallines γ -Methylsulfin-butylanilid (6). Schmp. 127°.

$C_{11}H_{15}NO_2S$ (225.2) Ber. C 58.65 H 6.71 N 6.22 S 14.21

Gef. C 59.0 H 6.6 N 6.1 S 14.3

IR: 3401, 3226, 3195, 1678, 1600, 1548, 1441, 1014, 753/cm. NMR (CDCl₃): 1H breit 8.92 (NH), 5H komplex 7.0–7.8 (C₆H₅), 3H s 2.58 (CH₃SO), überlagert von 6H m 1.90–3.0 ppm (aliphat.).

2) Mit Acrylsäure-p-toluidid

a) 133 mMol 2 und 20.0 g (124 mMol) *Acrylsäure-p-toluidid* reagierten exotherm in 200 ccm DMSO. Weitere 2 Stdn. wurde bei 55° nachgerührt. Durch Eintragen in Eiswasser und Umlösen des Niederschlags aus Methanol erhielt man 19.4 g (88%) *N-(p-Tolyl)-pyrrolidon-(2)* als farblose Nadeln mit Schmp. 88° (Lit.¹⁵⁾: 88–89°).

$C_{11}H_{13}NO$ (175.2) Ber. C 75.40 H 7.48 N 7.99 O 9.13

Gef. C 75.5 H 7.8 N 8.2 O 8.7

IR: kein NH; 1695 (γ -Lactam); 1517, 1399, 1307, 823/cm (p-C₆H₄).

Pikrat: Schmp. 121–122° (Äthanol) (Lit.¹⁵⁾: 121–122°).

¹⁴⁾ R. J. Mohrbacher und N. H. Cromwell, J. Amer. chem. Soc. **79**, 401 (1957).

¹⁵⁾ P. Lipp und F. Caspers, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1011 (1925).

b) 1.44 g (60 mMol) *Natriumhydrid* und 7.35 g (57 mMol) *Trimethyl-oxo-sulfoniumchlorid* wurden in 200 ccm trockenem Benzol suspendiert und mit 8.05 g (50 mMol) *Acrylsäure-p-toluidid* in 10 ccm Dimethylformamid tropfenweise versetzt, wobei Wasserstoffentwicklung und Erwärmung eintraten. Man engte ein, suspendierte den Rückstand in Wasser und löste aus Methanol um: 6.31 g (63%) *Bis-(3-p-tolylcarbamoyl-propyl)-sulfoxid*, Schmp. 218°.



Gef. C 66.0 H 7.1 N 7.2 O 12.0 S 8.3

IR: 3268 (NH); 1647, 1585, 1515 (Anilid); 1003 (Sulfoxid); 810/cm (*p*-C₆H₄).

Bei der üblichen Entschwefelung mit Raney-Nickel¹⁶⁾ wurde *Buttersäure-p-toluidid* gebildet (Schmp. und Misch-Schmp. mit Vergleichsprüfung 72–73.5°, übereinstimmende Infrarotspektren).

Die folgenden Umsetzungen wurden analog Versuch 1) durchgeführt.

3) Mit *Acrylsäure-[3-chlor-4-methyl-anilid]* entstand *N-[3-Chlor-4-methyl-phenyl]-pyrrolidon-(2)*, Schmp. 80° (Äthanol), mit 95% Ausb.



Gef. C 63.1 H 6.1 Cl 17.0 N 7.0 O 7.1

IR: kein NH; 1689 (γ -Lactam); 1503, 1379, 1307; 833/cm (1,3,4-subst. Benzolkern).

4) Mit *Crotonsäure-anilid*: Nach Gießen auf Eis wurde mit Äther extrahiert und fraktioniert destilliert:

a) *3-Methyl-N-phenyl-pyrrolidon-(5)*, Sdp._{0,3} 122–123°; Schmp. 45°, 80% Ausb.



Gef. C 75.6 H 7.6 N 7.8 O 9.3

IR: kein NH; 1686 (γ -Lactam); 1600, 1504, 1399, 1357, 1298, 1219; 757, 748, 690/cm (C₆H₅).

NMR (CDCl₃): 3 H d 1.10 (CH₃); 3 H komplex 2.04–2.78 (CH—CH₂—N); 1 H komplex 3.21–3.49 und 1 H komplex 3.75–4.06 (CH—CH₂—CO); 5 H komplex 7.32–8.02 ppm (C₆H₅).

b) *I-Methyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-anilid*, Sdp._{0,3} 137–138°, Schmp. 108° (verd. Äthanol) (Lit.¹⁷⁾: 109°, 11% Ausb.

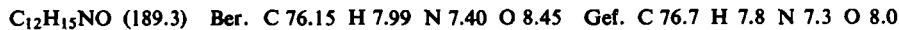


Gef. C 75.6 H 7.3 N 8.4 O 8.8

IR: 3279 (NH); 1653, 1600, 1550 (Anilid); 1493, 1449, 760, 721, 693/cm (C₆H₅). NMR (CDCl₃): 7 H komplex 1.04–1.36, bei 1.16 vermutlich CH₃; 5 H komplex 7.30–7.90 (C₆H₅); 1 H breit 8.19 ppm (NH).

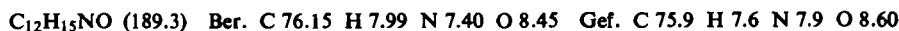
5) Mit β,β -Dimethyl-acrylsäure-anilid: Aufarbeitung durch Ätherextraktion der Eisschwefelfällung und Destillation des Extraktes.

a) *3,3-Dimethyl-N-phenyl-pyrrolidon-(5)*, Sdp._{0,4} 112°, 45% Ausb.



IR: kein NH; 1724/cm (γ -Lactam).

b) *I,I-Dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-anilid*, Sdp._{0,4} 119°, Schmp. 107–108°, 30% Ausb.



IR: 3236 (NH); 1642, 1629, 1587, 1527, 1435 (Anilid); 847, 749, 690/cm (C₆H₅).

¹⁶⁾ Vgl. G. R. Pettit und E. E. van Tamelen, Org. Reactions 12, 356 (1962).

¹⁷⁾ M. Julia, S. Julia und B. Bémont, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 245, 2304 (1957).

6) Mit *Zimtsäure-anilid* erhielt man nach Aufgießen auf Eis, Ätherextraktion und Destillation
a) *1,3-Diphenyl-pyrrolidon-(5)*: 70% Ausb., Sdp._{0,2} 180°, Schmp. 97°.

$C_{16}H_{15}NO$ (237.3) Ber. C 80.98 H 6.37 N 5.90 O 6.74 Gef. C 80.8 H 6.6 N 6.3 O 6.4

IR: kein NH; 1695 (γ -Lactam); 1600, 1499, 1389, 1219, 762, 701, 690/cm (C_6H_5).

b) *trans-1-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-anilid*: Ausb. 20%, Sdp._{0,2} 195°, Schmp. 146° (Essigester) (Lit.¹⁷⁾: 145°.

$C_{16}H_{15}NO$ (237.3) Ber. C 80.98 H 6.37 N 5.90 O 6.74 Gef. C 80.8 H 6.5 N 6.1 O 6.4

IR (Aufstrich): 3279 (NH); 1675, 1600, 1541, 1499 (Anilid); 754, 692/cm (C_6H_5).

7) Mit *Zimtsäureamid*: Beim Aufgießen auf Eis fällt *trans-1-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-amid* aus; 40% Ausb., Schmp. 188° (\AA thanol) (Lit.¹⁸⁾: 187–188°.

$C_{10}H_{11}NO$ (161.2) Ber. C 74.51 H 6.88 N 8.69 O 9.93 Gef. C 74.6 H 6.8 N 9.0 O 9.5

IR: 3390, 3215 (NH₂); 1661, 1626 (prim. Amid); 748, 694/cm (C_6H_5).

8) Mit *Sorbinsäure-anilid*: 600 mMol *Dimethyl-oxo-sulfoniummethyliid* in 650 ccm *Dimethylsulfoxid* wurden mit 47.0 g (250 mMol) *Sorbinsäure-anilid* 6 Stdn. auf 50° erhitzt. Durch Verdünnen mit Wasser und Ausäthern isolierte man 49.7 g zähes gelbes Öl. Frakt. Destillation ergab

a) 40.9 g (76%) *3-[2-Methyl-cyclopropyl]-N-phenyl-pyrrolidon-(5)* (7), Sdp._{0,3} 133°, Schmp. 48°.

$C_{14}H_{17}NO$ (215.3) Ber. C 78.10 H 7.96 N 6.51 O 7.43 Gef. C 77.9 H 8.1 N 6.5 O 7.5

IR (Schmelze): kein NH; 1703, 1605, 1504 (Anilid); 1393, 1307; 760, 692/cm (C_6H_5). NMR ($CDCl_3$): 5 H komplex 7.70–6.90 (C_6H_5), 2 H Quintett von Multipletts 3.20–4.00, 3 H komplex 3.2–1.8 (zusammen CH₃-Gruppe, *cis*- und *trans*-Isomere) 1 H d 1.65, 2 H d 1.02, 4 H komplex 0.98–0.05 ppm.

b) 6.97 g (13%) *1-[2-Methyl-cyclopropyl]-cyclopropan-carbonsäure-(2)-anilid* (8), Sdp._{0,3} 155°.

$C_{14}H_{17}NO$ (215.3) Ber. C 78.10 H 7.96 N 6.51 O 7.43 Gef. C 77.8 H 7.8 N 6.9 O 7.5

IR (Aufstrich): 3289 (NH); 1666, 1600, 1548 (Anilid); 1502; 756, 691/cm (C_6H_5). NMR ($CDCl_3$): 1 H breit 9.18 (NH), 5 H komplex 7.80–6.88 (C_6H_5), 11 H komplex 2.20–0.05, dabei ein starkes und ein schwaches Singulett bei 1.05 und 0.97 ppm (Methylgruppe und Cyclopropanprotonen).

9) Mit *Acrylsäureamid*: Aus 25.7 g (200 mMol) *Trimethyl-oxo-sulfoniumchlorid* und 5.0 g *Natriumhydrid* wurde in 250 ccm Tetrahydrofuran das Ylid 2 erzeugt (50° bis Ende der Gasentwicklung), dann wurden 12.0 g (170 mMol) *Acrylsäureamid* portionsweise bei 40° eingetragen. Nach 30 Min. Erhitzen unter Rückfluß wurde abgesaugt, der Natriumchlorid-Rückstand mit Tetrahydrofuran gewaschen und das Filtrat fraktioniert destilliert.

Einem Vorlauf von 8.6 g (65%) *Dimethylsulfoxid* folgten 7.98 g *Pyrrolidon-(2)*, Sdp._{0,2} 71°, dessen Reinheit gaschromatographisch (3m, Polyäthylenglykol 1500, alkalisch, 200°) und infrarotspektroskopisch zu 92% bestimmt wurde (50% Ausb.).

IR (Schmelze): 3311, 3205 (NH); 1686 (γ -Lactam), 1287/cm.

10) Mit *Acrylsäuremethyliamid*: Unter den Standardbedingungen ließ sich nach 15 Min. bei 25° die Bildung von 50% *N-Methyl-pyrrolidon-(2)* im Reaktionsgemisch gaschromatographisch (Bedingungen wie unter 9)) nachweisen. Beim Erhitzen des Ansatzes nahm dessen nachweisbare Menge ab. Aus einer Probe wurde bei 85°/10 Torr das *N-Methyl-pyrrolidon*

¹⁸⁾ E. Buchner und J. Geronimus, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3784 (1903).

durch fraktionierte Destillation gewonnen und infrarotspektroskopisch sowie gaschromatographisch identifiziert.

Umsetzungen von 2 mit Olefinen und Aromaten

1) *Mit Butadien:* 0.10 Mol 2 in 200 ccm DMSO und 120 g *Butadien* wurden im Rollautoklaven 5 Stdn. auf 25° und weitere 5 Stdn. auf 100° erhitzt.

Die niedrigsiedenden Produkte, vorwiegend aus Butadien bestehend, wurden in eine *Brom-Lösung* in Tetrachlorkohlenstoff destilliert. In den bromierten Produkten war gaschromatographisch (2 m, Polyäthylenglykol 1500, 125°) das erwartete *1,2-Dibrom-cyclopantan* höchstens in Spuren zu erkennen.

2) *Mit Diphenylacetylen:* Die Lösung von 160 mMol 2 und 14.2 g (80 mMol) *Diphenylacetylen* in 200 ccm Dimethylsulfoxid wurde 20 Stdn. auf 50° und 5 Stdn. auf 70° erhitzt. Danach waren titrimetrisch noch immer 140 mMol Alkali nachzuweisen.

Nach Aufgießen des Reaktionsgemisches auf Eis wurde schonend zur Trockne eingeengt. Aus dem festen Rückstand ließen sich mit Äther 13.9 g (98%) *Diphenylacetylen* extrahieren und durch Misch-Schmp. identifizieren.

Bei analogen Versuchen wurden Cyclohexen, 1-Piperidino-cyclohexen-(1), Vinylcyclohexyläther, *N*-Vinyl-piperidon-(2), Benzol, Chlorbenzol und 1-Brom-naphthalin unverändert aus dem Umsetzungsgemisch mit 2 zurückgewonnen. Die Identifizierung erfolgte durch Misch-Schmp., IR-Spektren und gaschromatographisch.

3) *Mit Anthracen:* 200 mMol 2 und 17.82 g (100 mMol) reines *Anthracen* wurden in 350 ccm DMSO 15 Stdn. in einer Rollbombe auf 100° erhitzt. Die hellbraune Reaktionslösung enthielt noch 28.5 mMol Alkali. Durch Absaugen ließen sich 9.6 g (54%) *Anthracen* isolieren, die sich IR- und UV-spektroskopisch als rein erwiesen.

Mit 1.5 l Wasser wurden aus dem Filtrat 9.3 g eines Produktgemisches mit Schmelzbereich 66–176° gefällt. UV-Spektroskopisch wurde der Gehalt an *9-Methyl-anthracen* zu 8.7 g (45% des eingesetzten *Anthracens*) bestimmt. 43% Ausb. wurden gaschromatographisch (2 m, Silikonfett DC, 305°) ermittelt.

Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol erhielten wir *9-Methyl-anthracen*, Schmp. 81°, das durch NMR-Spektroskopie (3 H s 2.98, 9 H m 7.1–8.4 ppm) in Struktur und Reinheit bestätigt wurde. Die UV-Banden des 9,10-Methano-9,10-dihydro-anthracens bei 272 und 278 mμ waren in keiner der Fraktionen zu erkennen.

4) *Mit Benzol und Kupferchlorid:* 100 mMol 2 und 7.81 g (100 mMol) reinstes *Benzol* in 100 ccm DMSO wurden mit 5 g *CuCl* versetzt. Unter Erwärmung wurde die Suspension lachsfarben. Weitere 5 g *CuCl* ergaben keine Temperaturerhöhung. Nach 24 Stdn. bei 25° wurde die jetzt ziegelrote Suspension auf Eis gegossen und die neutrale Lösung gründlich mit Pentan extrahiert. Durch fraktionierte Destillation erhielt man 7.4 g eines Gemisches (Siedebereich 77–103°), das neben Benzol 1.37 g (15%) *Toluol* enthielt, wie sich aus der gaschromatographischen Analyse (2 m, Di-n-decyldiphthalat, 100°) ergab.

5) *Mit Nitrobenzol:* 200 mMol 2 in 400 ccm DMSO wurden während 70 Min. tropfenweise mit 36.9 g (300 mMol) *Nitrobenzol* versetzt. Die Lösung verfärbte sich dabei unter leichter Erwärmung über Rotbraun nach Dunkelgrün. Nach 48 Stdn. bei 25° wurde auf Eis gegossen und ausgeäthert. Titrimetrisch wurden noch 10 mMol Alkali erfaßt.

Der Ätherrückstand von 37.1 g enthielt keinen Schwefel. Gaschromatographisch (2 m, Perkin-Elmer P-Säule, 175°) wurde ein Gehalt von 29.6 g *Nitrobenzol* (80% der eingesetzten Menge) und 5.5 g *Nitrotoluolen* (*o*- und *p*-) neben Spuren anderer Substanzen festgestellt.

Durch energische Oxydation mit alkalischem *Permanganat* ließ sich ein Gemisch an *o*- und *p*-*Nitro-benzoësäure* erhalten. Die Isomeren wurden durch fraktionierte Kristallisation getrennt und durch die Misch-Schmp. sowie die IR-Spektren identifiziert.

6) Mit *Nitrosobenzol*: 200 mMol 2 in 400 ccm DMSO wurden portionsweise mit 21.4 g (200 mMol) *Nitrosobenzol* versetzt. Wegen der starken Wärmetönung wurde mit Eis gekühlt. Unter Verfärbung über Purpur nach Braun wurde das gesamte Alkali verbraucht. Beim Aufgießen auf Eis bildete sich kein Niederschlag. Mit Äther ließ sich ein dunkelbraunes viskoses Öl extrahieren, das bei der Destillation in ein Gemisch (Sdp.₁₃ 60–100°) aus *Anilin*, *Nitrobenzol* und *Dimethylsulfoxid* (gaschromatographische [2 m, Apiezon, alkalisch, 175°] und IR-spektroskopische Identifizierung) und verunreinigtes *Azobenzol* (Sdp.₁₃ 110–130°, Misch-Schmp. 55–60°, Schmp. 50–64°, IR-Spektralvergleich) zerlegt wurde. Als Rückstand hinterblieb eine größere Menge Teer.

Umsetzung von 2 mit Alkylierungsmitteln

1) Mit *Äthyljodid*: Die Lösung von 200 mMol 2 in 300 ccm DMSO wurde während 90 Min. zu 31.2 g (200 mMol) *Äthyljodid* in 40 ccm DMSO getropft, wobei das Alkali vollständig verbraucht wurde. Nach Einengen bei 50°/0.2 Torr hinterblieb ein Komplex aus 2 DMSO und 1 Natriumjodid, Schmp. 112° (Essigester); eine identische Vergleichsprobe entstand aus *NaJ* und *Dimethylsulfoxid*.



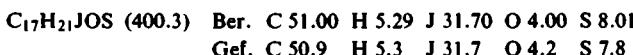
2) Mit *Dimethylsulfat*: 83 mMol 2 in 200 mMol DMSO wurden zu 12.60 g (100 mMol) *Dimethylsulfat* in 20 ccm DMSO getropft. Unter Erwärmung wurde dabei alles Alkali verbraucht. Man goß auf Eis, ätherte aus und engte die Wasser-Phase bei 50°/0.2 Torr ein. Beim Waschen des Rückstandes mit Äthanol fielen 6.60 g (30%) reines *Trimethyl-oxo-sulfonium-jodid* an (IR, Kernresonanz und Analyse schließen Äthylgruppen eindeutig aus). Der Äthanolrückstand ließ sich mit Chloroform in 10.05 g (75%) *Natriummethylsulfat* (IR-Vergleich) und wenig halbfestes Produkt trennen, aus dem durch Einengen und Umlösen aus Essigester der 2:1-Komplex aus *Dimethylsulfoxid* und *Natriumjodid* isoliert wurde.

Beide Ansätze wurden in einer Apparatur durchgeführt, die hermetisch abgeschlossen und mit einem tiefgekühlten evakuierten Gasauffanggefäß verbunden war. Von den bei 100-proz. Eliminierung zu erwartenden rund 4.5 l Propylen und 2.3 l Äthylen konnten sich höchstens 1 l Propylen bzw. 220 ccm Äthylen bei Normaldruck im *Dimethylsulfoxid* lösen¹⁹⁾.

In beiden Fällen konnten jedoch nur Spuren Gas aufgefangen werden.

Bei Wiederholungsansätzen wurde die Lösung ständig mit Stickstoff gespült, der anschließend durch mehrere Intensivwaschflaschen mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff geleitet wurde. In keinem Fall wurde Dibromäthylen bzw. Dibrompropylen gebildet.

3) Mit *Benzylchlorid*: a) Zu 105 mMol 2 in 250 ccm DMSO tropfte man innerhalb von 40 Min. 12.6 g (100 mMol) *Benzylchlorid*. Nach Abschluß der exothermen Reaktion ließ sich kein Alkali mehr nachweisen. Man rührte weitere 3 Stdn. bei 25°, goß dann auf Eis und saugte den blaßgelben Niederschlag ab. Nach Umlösen aus Methanol von 50°, dem beim Abkühlen Äther zugesetzt wurde, erhielt man 8.9 g (44%) farblose Kristalle, Schmp. 109.5–110° unter Zersetzung.



¹⁹⁾ W. O. Ranky und D. C. Nelson in N. Kharasch, *Organic Sulfur Compounds*, S. 177, Pergamon Press 1961.

IR: starke Banden bei 2899, 1208, 1195, 1015, 781; 758, 748 und 699/cm (C_6H_5). NMR (DMSO-d₆): 10 aromat. H 7.31 – 7.38, 2 H komplex um 4.0, 6 H s 3.41, 1 H breit um 3.2 ppm.

Da das Kernresonanzspektrum das Vorhandensein von 2 identischen Methylgruppen nahelegt, die beiden Benzylreste aber offenbar nicht gleichwertig sind, versuchten wir durch Umlösen aus schwerem Wasser eine partielle Deuterierung zu erreichen. Dabei zersetzte sich das Produkt jedoch.

Als weiteres Produkt wurden noch 7.65 g (35%) *Trimethyl-oxo-sulfoniumjodid* aus den eingegangten Mutterlaugen isoliert. (IR-Vergleich, Misch-Schmp.).

b) Man tropfte 200 mMol 2 in 400 ccm DMSO während 100 Min. zu 50.6 g (400 mMol) *Benzylchlorid* in 50 ccm DMSO. Nach 15 Stdn. wurde die neutrale Lösung bei 50°/1 Torr eingeengt. Beim Versetzen des Rückstandes mit Wasser und Chloroform trennten sich 20.52 g (46% d. eingesetzten Menge) *Trimethyl-oxo-sulfoniumjodid* als Niederschlag ab.

Aus dem $CHCl_3$ -Extrakt wurde ein braunes Öl gewonnen, das sich mit Essigester/Äther in 1.42 g $C_{17}H_{21}JOS$ (s. o.), Schmp. 111°, und 3.55 g $C_{23}H_{24}OS$, Schmp. 92 – 94° (Cyclohexan/10% Essigester) auftrennen ließ.

$C_{23}H_{24}OS$ (348.4) Ber. C 79.28 H 6.94 O 4.59 S 9.19 Gef. C 79.7 H 7.0 O 4.5 S 9.4

IR: 1504, 1458; 1024 (Sulfoxid); 943, 758, 742, 702, 699/cm (C_6H_5). NMR ($CDCl_3$): 15 aromat. H 7.0 – 7.4, 9 H komplex 2.6 – 3.2 ppm.

Bei 80° entstand mit *Peressigsäure* ein *Sulfon*, Schmp. 91° (Cyclohexan/Essigester).

$C_{23}H_{24}O_2S$ (364.5) Ber. C 75.80 H 6.64 O 8.78 S 8.78 Gef. C 75.6 H 6.7 O 9.2 S 8.6

IR: 1453; 1297, 1250, 1139, 1117 (Sulfon); 780; 760, 740, 732, 706, 699/cm (C_6H_5). NMR ($CDCl_3$): 15 aromat. H 6.8 – 7.4, 9 aliphat. H 2.6 – 3.6, davon vermutlich 1 H um 3.42, 2 H um 3.23 und 6 H um 2.80 ppm.

Der ölige Rückstand aus den Mutterlaugen wurde mit H_2O_2 /Essigsäure bei 60° zu einem *Sulfon* oxydiert, Schmp. 102° (Wasser/Methanol).

$C_{17}H_{20}O_2S$ (288.4) Ber. C 70.81 H 6.99 O 11.10 S 11.10 Gef. C 70.6 H 6.9 O 11.2 S 10.9

IR: 1458; 1307, 1289, 1275, 1261, 1233, 1139 (Sulfon); 1111; 731, 753, 709, 696/cm (C_6H_5). NMR ($CDCl_3$): 10 aromat. H breit 7.3, 10 H s 3.09 ppm.

[138/65]