

HORST KÖNIG, HORST METZGER und KURT SEELERT

Über Schwefel-Ylide, IX¹⁾

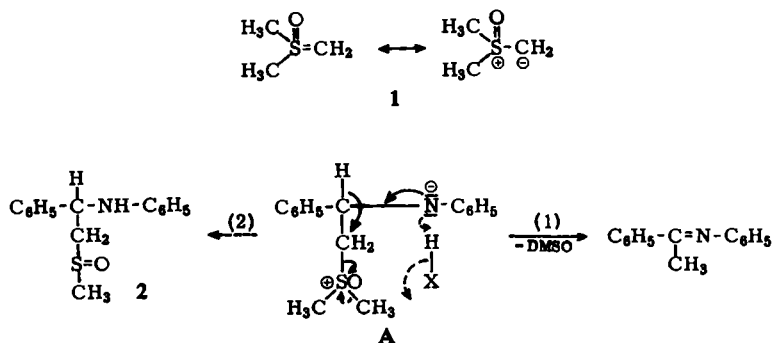
Reaktionen des Dimethyl-oxo-sulfoniummethyids mit Azomethinen, Azinen, Hydrazonen und Nitrilen

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

(Eingegangen am 19. März 1965)

Dimethyl-oxo-sulfoniummethyld (1) bildet mit ungesättigten Stickstoff-Kohlenstoff-Systemen Aziridine, methylierte oder schwefelhaltige Produkte, die Einblick in die Reaktionsmechanismen erlauben. OH- und NH-acide Verbindungen werden methyliert.

In Analogie zur Reaktionsweise der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung (vgl. I. c.¹⁾ und ²⁾ ließ die Einwirkung von Dimethyl-oxo-sulfoniummethyld (1) auf Kohlenstoff-Stickstoff-Mehrfachbindungen die Bildung von Aziridinen bzw. Azirinen erwarten. Tatsächlich entstand aus 1 und Benzaldehydanil zu 34% 1,2-Diphenylaziridin³⁾. Aus den Begleitprodukten Acetophenonanil (17%) und 2 (34%) schließen wir auf die primäre Addition des Ylids an den Kohlenstoff der Doppelbindung zu A:



Die isolierten Produkte können durch Hydridverschiebung (1) oder Aufnahme eines Protons (2) und formelle Abgabe eines Methyl-Kations an das Medium (beim wäßrigen Aufarbeiten wurde Methanol gefunden) entstehen. Die Struktur des α -Anilino- α -phenyl- β -methylsulfon-äthans (2) ergibt sich aus den analytischen Daten und dem IR-*) sowie dem Kernresonanz-Spektrum **). Da 2 auch in Tetrahydrofuran

¹⁾ VIII. Mitteil.: H. König, H. Metzger und K. Seelert, Chem. Ber. 98, 3712 (1965), vorstehend.

²⁾ E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 3782 (1962); Tetrahedron Letters [London] 1963, 169.

³⁾ Vorläufige Mitteil.: H. Metzger und K. Seelert, Z. Naturforsch. 18b, 335 (1963); vgl. auch E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 3782 (1962), und V. Franzen und H. E. Driessen, Tetrahedron Letters [London] 1962, 661.

*) NH 3300; Anilin 1602, 1529; Sulfoxyd 1026; Phenyl 754, 706, 696/cm.

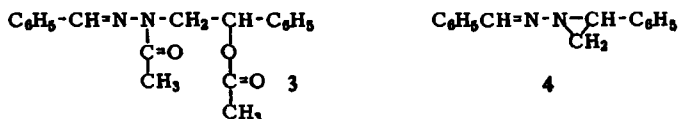
**) 3H s 2.59 ($\text{CH}_3\text{SO}-$), 2H breit 3.2 ($-\text{CH}_2\text{SO}-$), 2H breit 5.2 ($-\text{CH}-\text{NH}-$), 10H arom. 6.5–7.4 ppm.

als Lösungsmittel entstand, dürfte Methylsulfincarbanion $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{S}}}^{\ominus}$ als Vorläufer ausscheiden. Dagegen ließ sich auf diesem Wege eine mit 2 identische Vergleichsprobe bereiten.

Überraschend reagierten einige andere Azomethine unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit 1, so z. B. Cyclohexyliden-cyclohexylamin, [*p*-Methoxy-benzyliden]-cyclohexylamin und Fluorenonimid.

Benzaldazin und 1 ergaben in leicht exothermer Reaktion ein orangefarbenes Öl in 96-proz. Ausbeute, wenn die Aufnahme einer Methylengruppe zugrunde gelegt wird. Das thermisch labile Rohprodukt spaltet bei 130° 63.5% Stickstoff ab, als weitere Pyrolyseprodukte ließen sich Styrol und Stilben abdestillieren und identifizieren.

Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin entstand aus dem ursprünglichen Öl das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Benzaldehyds, mit Acetanhydrid im Überschuß erhielt man eine Verbindung $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$, der nach dem Infrarot- und dem Kernresonanzspektrum die Struktur 3 zukommt. 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Reagenz fällte wiederum das Benzaldehyd-Derivat.



Alle diese Befunde schienen sich durch einen hohen Gehalt des Rohöls an *N*-[2-Phenyl-aziridino]-benzalimid (4) erklären zu lassen⁵⁾. Versetzte man jedoch das Reaktionsgemisch aus Benzaldazin und 1 mit Eis und verdünnter Essigsäure, so ließ sich eine farblose, kristalline Verbindung mit Schmp. 201° isolieren. Aufgrund der Elementaranalyse ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$), des IR-Spektrums ($\text{C}=\text{N}$ 1587, 1563/cm) und des Kernresonanzspektrums (3 aliph. H (ABX) zentriert um 4.00 und 4.73, 11 H m 7.1 bis 7.6 ppm (10 arom. und 1 $-\text{CH}=\text{N}$)) kommt dieser Substanz die vorgeschlagene Struktur 4 zu, sie erweist sich aber als thermisch sowie gegen Acetanhydrid stabil. Ob Verunreinigungen im Rohöl die Zersetzung erleichtern, oder ob sich eine andere Komponente, evtl. ein Vorläufer, zersetzt, ist gegenwärtig nicht zu entscheiden.

Das Phenylhydrazon des Benzaldehyds zeigte bei Zugabe von 1 eine deutliche Verfärbung, ließ sich aber unter milden Reaktionsbedingungen unverändert zurückgewinnen. Erst bei längerem Erhitzen auf 50° entstand mit 86% Ausbeute *N*-Methylbenzaldehydphenylhydrazon, das mit weiterem 1 überraschend nicht mehr reagierte.

Offenbar wird in einer Säure-Basen-Reaktion das Proton vom Stickstoff auf das Ylid 1 übertragen, und das so regenerierte Trimethyl-oxo-sulfoniumsalz methyliert das Stickstoff-Anion⁶⁾.

Dem gleichen Reaktionsschema folgen auch die Umsetzungen von 1 mit schwach sauren Verbindungen wie Oximen, Phenolen oder Carbonsäuren⁷⁾ (Gl. (3)). Zum

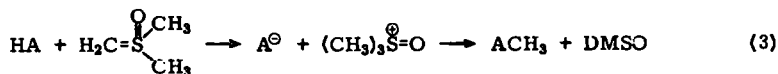
⁴⁾ E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. **84**, 867 (1962).

⁵⁾ H. Metzger und K. Seelert, Z. Naturforsch. **18b**, 336 (1963).

⁶⁾ Die methylierende Wirkung der Trimethyl-oxo-sulfoniumsalze hatten schon R. Kuhn und H. Trischmann festgestellt: Liebigs Ann. Chem. **611**, 117 (1958).

⁷⁾ Vorläufige Mitteil.: H. Metzger, H. König und K. Seelert, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 867.

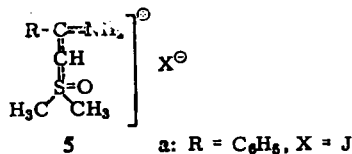
Beispiel erhielten wir aus Benzophenonoxim zu 73% *O*-Methyl-benzophenonoxim, aus *p*-Nitro-benzoesäure zu 69% den Methylester und aus β -Naphthol zu 77% Nerolin.



Die Dreifachbindung der Nitrile reagiert mit Dimethyl-oxo-sulfoniummethyloid (1) in überraschender Weise⁸⁾: Als wir Benzonitril mit 1 in Gegenwart von Natriumjodid (das bei der Darstellung von 1 entsteht) in Dimethylsulfoxyd umsetzten und das Reaktionsprodukt auf Eis gossen, isolierten wir anstelle des erwarteten Phenylazirins in einer Ausbeute von 72% eine kristalline farblose Verbindung C₁₀H₁₄JNOS (Schmp. 148°, Zers.). In der Mutterlauge ließ sich das der eingesetzten Menge Ylid entsprechende Alkali quantitativ nachweisen.

Die Substanz nahm bei schonender Hydrierung ein Äquivalent Wasserstoff auf, bildete bei alkalischer Verseifung Benzoesäure (zu 65% isoliert), bei saurer Verseifung Acetophenon (70% isoliert) und gab mit saurer 2,4-Dinitro-phenylhydrazinlösung fast quantitativ das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Acetophenons. Das IR-Spektrum deutete auf die Anwesenheit einer NH₂-Gruppe (3390, 3279, 3226, 1543/cm), einer konjugierten Kohlenstoffdoppelbindung (1639/cm) und eines C₆H₅-Restes (746, 699/cm).

Eine entscheidende Information lieferte das Protonenresonanzspektrum, das ein komplexes Signal bei 7.80 ppm (relat. Intensität 7) und Singulets bei 5.55 ppm (relat. Intensität 1) bzw. 4.03 ppm (relat. Intensität 6) aufwies. Nach Umlösen aus D₂O erschien die Signalgruppe bei 7.80 ppm vereinfacht, die Singulets hatten stark an Intensität verloren. Es tauschten demnach alle Wasserstoffe bis auf die aromatischen leicht gegen Deuterium aus. Wir deuten diese chemischen und spektroskopischen Befunde im Sinne der Struktur eines Dimethyl- $[\beta$ -phenyl- β -amino-vinyl]-oxo-sulfoniumjodids (5a):



Analog hergestellte Produkte sind in der Tabelle aufgeführt.

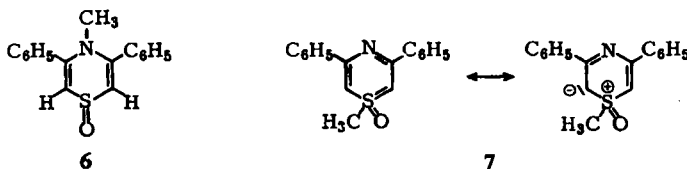
Beispiele für die Reaktion R-CN + 1 \rightarrow 5

Verb. 5	R	X	Zers.-P.	%Ausb.
b	(<i>p</i>)Cl-C ₆ H ₄	J	160°	77
c	(<i>p</i>)H ₃ C-C ₆ H ₄	J	164°	64
d	Pyridyl-(3)	J	139°	73
e	Pyridyl-(3)	Cl	120°	—
f	Pyridyl-(3)	B(C ₆ H ₅) ₄	157°	—
g	Pyridyl-(4)	J	153.5°	58

⁸⁾ Vorläufige Mitteil.: H. König und H. Metzger, Z. Naturforsch. 18b, 976 (1963).

Bei der Einwirkung von Benzonitril auf ein Benzylidenphosphoran wurde nach Behandlung mit Wasser bzw. Natronlauge Phenylbenzylketon isoliert⁹⁾. Diese Reaktion dürfte über eine analoge, jedoch nicht gefaßte Additionsverbindung verlaufen.

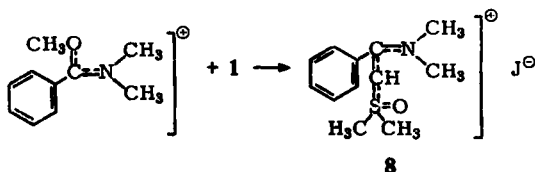
Führte man die Umsetzung mit **1** in überschüssigem Benzonitril als Lösungsmittel durch, so fiel zu 71% das Natriumsalz von **5a** an, das sich von **5a** im IR-Spektrum durch 2 starke Banden bei 1439 und 862/cm unterscheidet und das beim Verrühren mit Wasser in Natronlauge und **5a** übergeht. Aus dem Filtrat ließ sich in geringer Menge eine Verbindung $C_{17}H_{15}NOS$ vom Schmp. 192° isolieren, die im Kernresonanzspektrum Signale bei 7.5–8.4 (relat. Intensität 10), 6.30 (2) und 3.52 ppm (3) aufweist und deren IR-Spektrum C_6H_5 (742, 694/cm), $-C=C-$ (1522/cm) und $>S=O$ (1163/cm) erkennen läßt.



Die spektroskopischen Befunde entscheiden nicht eindeutig zwischen den möglichen Strukturformeln **6** bzw. **7**. Wir ziehen die 2. Struktur des Schwefel-Ylids (**7**) vor, da die Verbindung mit Peressigsäure nicht reagierte, sondern mit Alkali aus der Lösung unverändert zurückgewonnen wurde. Ein Sulfoxyd hätte sich unter den gewählten Bedingungen zum Sulfon oxydieren lassen müssen. Auch der hohe Schmelzpunkt trifft eher für ein Schwefel-Ylid zu (vgl. die nachstehende Publikation).

Das NMR-Signal der Ringprotonen läßt auf einen aromatischen Ringstrom schließen, der der partiellen negativen Ladung entgegenwirkt.

Ähnlich den Nitrilen können auch die sog. Vilsmeier-Komplexe mit **1** reagieren. Bei der Umsetzung des *N,N*-Dimethyl-benzamid-Dimethylsulfat-Adduktes¹⁰⁾ mit äquivalenten Mengen **1** in Dimethylsulfoxyd und in Gegenwart von Natriumjodid isolierten wir in 29-proz. Ausbeute eine Verbindung $C_{12}H_{18}NOSJ$ (Schmp. 133°), der wir nach dem IR-Spektrum *) und dem Protonenresonanzspektrum **) die Struktur **8** zuordnen:



Die deutliche Aufspaltung des Kernresonanz-Signals der $N-CH_3$ -Gruppen von 0.47 ppm weist auf die in der Formel angedeutete Enamin/Sulfonium-Ammonium/Ylid-Resonanz hin, die möglicherweise zusammen mit einer sterischen Hinderung

⁹⁾ A. Bladé-Font, W. E. McEwen und C. A. van der Werf, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2646 (1960).

¹⁰⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen, Chem. Ber. **96**, 1350 (1963); **97**, 1403 (1964); vgl. D. A. S. 1156779 (1961).

*) 1546, 1188, 1031, 845; 723, 706/cm (C_6H_5).

**) 5 aromat. H 7.4–7.9, 1 olef. H s 5.88, 6 H s 3.59 ($SO(CH_3)_2$), 3 H s 3.37, 3 H s 2.90 ppm ($N(CH_3)_2$).

seitens der aromatischen *o*-Protonen und des olefinischen Protons zu einer Rotationsbehinderung führt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

Umsetzung von Dimethyl-oxo-sulfoniummethylid (1)

1) Mit Benzaldehydanil: 670 mMol 1 in 900 ccm DMSO wurden mit 110 g (606 mMol) Benzaldehydanil versetzt. Nach der schwach exothermen Reaktion wurde noch 5 Stdn. bei 50° nachgerührt, dann auf Eis gegossen und mit Äther versetzt. 54.1 g (34 %) farbloses, kristallisiertes Methyl- $[\beta$ -anilino- β -phenyl-äthyl]-sulfoxyd (2) gingen nicht in Lösung. Nach Umlösen aus Essigester Schmp. 179°**).

$C_{15}H_{17}NOS$ (259.3) Ber. C 69.48 H 6.61 N 5.40 O 6.17 S 12.34
Gef. C 69.6 H 6.7 N 5.3 O 6.5 S 12.4

IR: 3300 (NH); 1602, 1529 (Anilin); 1493, 1302, 1267; 1026 (Sulfoxyd); 1013; 754, 706, 696/cm (Phenylrest). NMR ($CDCl_3$): 3 H s 2.56, 2H breit 3.2 ($H_3C-SO-CH_2$); 2H breit 5.1 ($-NH-CH-$); 10H komplex 6.4–7.5 ppm ($C_6H_5-N-C-C_6H_5$).

Aus dem Ätherextrakt wurden 64 g eines Gemisches erhalten; Sdp._{0.3} 102–105°, n_D^{20} 1.6088.

$C_{14}H_{13}N$ (195.3) Ber. C 86.11 H 6.71 N 7.17 Gef. C 86.1 H 6.6 N 7.5

Im Kernresonanzspektrum erkennt man rund 40 % Acetophenonanil und 60 % 1.2-Diphenylaziridin: 1.99 (relat. Intensität 20, $C-CH_3$), 2.10 (10), 2.18 (10) ($C-CH_2-N$), 2.82–2.98 (10, $>CH-N$), 6.86–7.44 ppm (168, $C_6H_5-C-N-C_6H_5$). Aus der wäßr. Phase ließ sich destillativ etwas Methanol abtrennen und gaschromatographisch identifizieren.

2) [*p*-Methoxy-benzyliden]-cyclohexylamin wurde nach 150stdg. Einwirkung von überschüss. 1 zu 95 % unverändert zurückgewonnen, Schmp. und Misch-Schmp. 34°.

Unter vergleichbaren Bedingungen reagierten auch *N*-Cyclohexylden-cyclohexylamin sowie Fluorenonimid nicht mit 1.

3) Mit Benzaldazin: 422 mMol 1 und 87.0 g (420 mMol) Benzaldazin reagierten in 810 ccm DMSO leicht exotherm. Nach 4 Stdn. bei 35° wurde mit Eiswasser verdünnt und ausgeäthert. Man erhielt 89.7 g orangefarbenes Öl.

IR: 1706, 1639 ($C=N$, $C=C$), 1501, 1455, 1383, 1220, 976, 935; 754, 746, 692/cm (C_6H_5).

Zur Strukturaufklärung wurden die folgenden Umwandlungen durchgeführt.

a) Thermolyse: 15 ccm des Öls wurden 3 Stdn. bei 1 Torr auf 80° und weitere 1½ Stdn. auf 100° erhitzt. Unter Gasentwicklung destillierte Styrol, Sdp.₄₅ 64°, n_D^{20} 1.5470 (Lit.: 1.5469) (IR-Vergleich).

Aus dem Rückstand wurde bei 127–137°/1 Torr verunreinigtes Stilben überdestilliert, Schmp. 118–120°, Misch-Schmp. 119–122° (Schmp. von Stilben 124°).

$C_{14}H_{12}$ (186.2) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 92.9 H 6.7

1.0 g des Primäröls ergaben beim Erhitzen auf 130° 2.86 mMol N_2 (63.5 %).

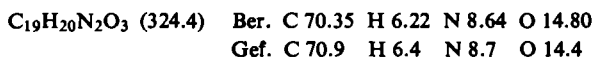
*) Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren wurden als PreBlings oder Filme bestimmt, Kernresonanzspektren bei 60 MHz in Hexadeuterodimethylsulfoxyd ($DMSO-d_6$) oder Deuteriochloroform. Die Signallage ist in ppm angegeben und auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen.

**) Die Lösung von 110 mMol Methylsulfincarbanion ($H_3C-S-\overset{\ominus}{CH_2}$)⁴⁾ in 200 ccm Di-

methylsulfoxyd reagierte während 1 Stde. bei 25° mit 100 mMol Benzaldehydanil zu einem identischen Produkt 2 (Schmp. und Misch-Schmp. 178°, IR-Vergleich).

b) Das Primäröl gab mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in saurer Lösung das Derivat des *Benzaldehyds* (Schmp. 231°, Misch-Schmp. 231°).

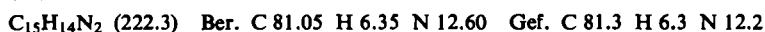
c) Nach Versetzen mit *Acetanhydrid* im Überschuß und Einengen unterhalb von 60° entstand ein Kristallbrei, aus dem mit Benzol zu 45% die Verbindung 3 mit Schmp. 121° isoliert wurde.



IR: 1745 (Ester-C=O); 1681 (Amid-CO); 1418, 1241 (Ester); 766, 757, 704, 696/cm (C_6H_5). NMR (CDCl_3): 3 H s 1.96 (CH_3CO_2); 3 H s 2.37 ($\text{CH}_3\text{—CO}$); 2 H 4.25, 4.32, 4.38 (CH_2CH); 1 H 6.11, 6.00, 6.23 ($\text{CH}_2\text{—CH—O}$); 8 H breit 7.39, 2 H komplex 7.4—7.9 (C_6H_5); 1 H s 7.99 ppm (—CH=N).

Beim Versetzen mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Reagenz bildete sich *Benzaldehyd*-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] (Schmp. und Misch-Schmp. 233°, IR-Vergleich).

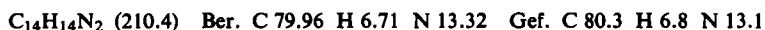
Ein gleicher Ansatz wurde nach Zugabe von Eis mit verd. Essigsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen und Einengen erhielt man 59.4 g farblose Kristalle von 4 mit Schmp. 201° (Essigester).



IR: 1587, 1563, 1361, 1124, 1038; 752, 701, 692/cm (C_6H_5). NMR (CDCl_3): 1 H 3.92; 1 H 4.08; 1 H 4.63, 4.73, 4.85 (A_2B -System); 11 H komplex 7.1—7.6 ppm (Aromaten- und Azomethin-Wasserstoff).

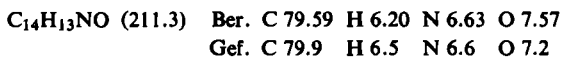
4) Mit *Benzaldehydphenylhydrazon*: 200 mMol 1 und 39.2 g (200 mMol) *Benzaldehydphenylhydrazon* wurden 24 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Die rotbraune Lösung ergab mit Eis 37.6 g (96%) *Benzaldehydphenylhydrazon* (IR-Vergleich, Schmp. und Misch-Schmp. 150—152°) zurück. Die wäßr. Phase enthielt 190 mMol Alkali. Ein gleicher Ansatz wurde 100 Stdn. auf 50° gehalten. Das Rohprodukt (35.95 g, 86%) zeigte den Schmp. 94—98.5°, nach Umlösen aus Äthanol 103—103.5° (*N*-Methyl-benzaldehydphenylhydrazon: 104—105°¹¹⁾).

IR: 1600, 1587 (C=C, C=N konj.); 1499, 1111; 754, 743, 692, 685/cm (C_6H_5). NMR (CDCl_3): 11 H komplex 7.7—6.7, 3 H s 3.22 ppm.



Nach 80stdg. Einwirkung einer äquiv. Menge 1 bei 70° in DMSO wurden 98% des eingesetzten *N*-Methyl-benzaldehydphenylhydrazons unverändert zurückgewonnen.

5) Mit *Benzophenonoxim*: 110 mMol *Dimethyl-oxo-sulfoniummethylid* in 200 ccm *Dimethylsulfoxyd* wurden bei 25° mit 19.7 g (100 mMol) *Benzophenonoxim* während 4 Stdn. versetzt. Man rührte 3 Stdn. bei 55° nach, goß auf Eis und saugte 15.1 g (73%) *Benzophenonoxim-methyläther*, Schmp. 61° (Äthanol) (Lit.¹²⁾: 61°), ab.



IR: Kein OH; 1447, 1053, 987, 880, 781, 773, 702, 694/cm.

6) *p*-Nitro-benzoesäure: 8.35 g (50 mMol) *p*-Nitro-benzoesäure und 60 mMol *Dimethyl-oxo-sulfoniummethylid* wurden in 150 ccm *Dimethylsulfoxyd* 2 Stdn. bei 50° gerührt. Ein Zehntel der Lösung wurde auf 15° gekühlt, der Niederschlag abgesaugt und mit Chloroform gewaschen. Er erwies sich infrarotspektroskopisch als Natrium-*p*-nitro-benzoat und ließ sich mit Säuren quantitativ in *p*-Nitro-benzoesäure (95%) überführen.

¹¹⁾ H. J. Backer, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **31**, 142 (1912), s. S. 184.

¹²⁾ L. Semper und L. Lichtenstadt, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **51**, 928 (1918).

Das restliche Reaktionsgemisch wurde 3 Stdn. auf 85° erhitzt und dann auf Eis gegossen. Man erhielt 5.61 g (69%) *p*-Nitro-benzoesäure-methylester, Schmp. und Misch-Schmp. 94–95°.

7) β -Naphthol: 45 mMol Dimethyl-oxo-sulfoniummethyld und 6.00 g (42 mMol) β -Naphthol ergaben in 80 ccm Dimethylsulfoxyd nach einer Stde. bei 25° und einer Stde. bei 60° 5.49 g (77%) β -Naphthol-methyläther, die durch Zugabe von 300 ccm Eiswasser gefällt wurden. Nach Umlösen aus Methanol fand man Schmp. und Misch-Schmp. 72°.

8) Mit Benzonitril

a) 400 mMol **1** (aus Trimethyl-oxo-sulfoniumjodid bereitet) und 41.2 g (400 mMol) Benzonitril in 400 ccm DMSO wurden 48 Stdn. bei 25° gerührt und die resultierende Suspension auf Eis gegeben. 93.1 g (72%) farbloses kristallines **5a**, Schmp. 142–146° (aus Methanol oder Wasser Schmp. 148°), wurden aus der alkalischen (392 mMol Alkali) Wasserphase abgetrennt.

$C_{10}H_{14}NOS$ (323.2) Ber. C 37.16 H 4.37 J 39.27 N 4.3 O 4.95 S 9.92
Gef. C 37.3 H 4.2 J 39.3 N 4.3 O 5.0 S 9.8
Mol.-Gew. 322 (kryoskop. in Phenol)

Hydrieräquivalent: 330.

IR: 3390, 3279, 3226, 1543 (NH_2); 1639, 1592 ($C=C$); 746, 699/cm (C_6H_5); außerdem 1026, 826/cm. NMR (DMSO- d_6): 7 H breit 7.8 ($C_6H_5 + NH_2$); 1 H s 5.55 (=CHSO); 6 H s 4.03 ppm ($SO(CH_3)_2$).

IR nach Umlösen aus D_2O : 2564, 2410, 2222, 2105, 1575, 840/cm (neue Banden); schwächer: 3390, 3279, 1026/cm; es fehlen: 826, 746/cm. NMR: Alle Banden bis auf das vereinfachte Signal bei 7.8 ppm viel schwächer.

Verseifung: 1.0 g **5a**, 20 ccm Methanol und 20 ccm 2 n NaOH wurden 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Waschen mit Äther und Ansäuern ließen sich 246 mg (65%) an Benzoessäure (Schmp. und Misch-Schmp. 121°, IR) isolieren.

1.0 g **5a**, 20 ccm Methanol und 20 ccm 2 n H_2SO_4 wurden 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das Gemisch wurde ausgeäthert, mit Natriumhydrogensulfid von Jod freigewaschen und der ölige Ätherrückstand destilliert. Man erhielt 260 mg Acetophenon (Sdp. 201°, IR-Vergleich); 2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. und Misch-Schmp. 236–238°. Es bildete sich fast quantitativ, wenn **5a** direkt in überschüss. alkohol. 2,4-Dinitro-phenylhydrazin gelöst wurde und einige Tage stehenblieb.

b) 22.0 g Trimethyl-oxo-sulfoniumjodid wurden in 150 ccm reinem Benzonitril suspendiert und 2.65 g Natriumhydrid (90%) langsam eingetragen. Die lachsfarbene Suspension wurde 60 Stdn. gerührt, dann abgesaugt und der Filtrerrückstand mit trockenem Äther gewaschen. Die farblosen Kristalle, 24.55 g, Schmp. 163–164° (Zers.), zeigten gegenüber **5a** Extrabanden bei 1439 und 862/cm. Beim Verrühren mit Wasser bildete sich Natronlauge und **5a**, Schmp. und Misch-Schmp. 143°.

Filtrat und Waschäther der ursprünglichen Fällung wurden eingengt und das Benzonitril abdestilliert. Der zähe Rückstand wurde aus Methanol umgelöst: 1.95 g **7**, Schmp. 192°.

$C_{17}H_{15}NOS$ (281.3) Ber. C 72.58 H 5.37 N 4.98 S 11.38
Gef. C 73.1 H 5.6 N 4.8 S 11.4
Mol.-Gew. 245 (kryoskop. in Dioxan)

IR: 1522, 1427, 1368, 1163; 742, 715, 694/cm (C_6H_5). NMR ($CDCl_3$): 10 H arom. 7.5–8.4; 2 H olefin. s 6.30; 3 H s 3.52 ppm ($SOCH_3$).

Nach 12stdg. Stehenlassen in Eisessig und überschüss. 30-proz. Wasserstoffperoxyd ließ sich **7** unverändert durch Eintragen in Natronlauge ausfällen.

Die folgenden Umsetzungen wurden analog 8a) durchgeführt.

9) Mit *p*-Chlor-benzonitril: Ausb. an **5b** 77%, Schmp. 160° (Zers.).

$C_{10}H_{13}ClNOSJ$ (357.6) Ber. C 33.59 H 3.39 Cl 9.94 J 35.58 N 3.94 O 4.49 S 8.99

Gef. C 33.4 H 3.4 Cl 10.0 J 34.8 N 3.6 O 5.1 S 8.9

IR: 3412, 3268, 3175 (NH_2); 1631, 1541, 1197, 1025, 1015, 990; 854/cm (*p*-subst. C_6H_4).
NMR (DMSO- d_6): 2H breit 7.26 (NH_2); 4H 7.0 (C_6H_4); 1H s 4.95 (=CHSO); 6H s 3.64 ppm ($SO(CH_3)_2$).

Saure Verseifung: *p*-Chlor-acetophenon (Schmp. 14°).

Oxim: Schmp. 94.5°. IR: 3257 (OH), 1495, 1099, 1006, 926, 822/cm.

Alkalische Verseifung: *p*-Chlor-benzoesäure, Schmp. und Misch-Schmp. 234°, IR-Vergleich.

10) Mit *p*-Tolunitril: 64% Ausb. an **5c**, Schmp. 164° (Zers.).

$C_{11}H_{16}NOSJ$ (337.2) Ber. C 39.18 H 5.06 J 37.52 N 4.14 O 4.73 S 9.58

Gef. C 39.5 H 5.0 J 37.5 N 4.2 O 4.5 S 9.4

Mol.-Gew. 314 (kryoskop. in Phenol)

IR: 3448, 3289, 3195 (NH_2); 1634, 1555, 1435, 1198, 1019, 988; 847/cm (*p*- C_6H_4). NMR (DMSO- d_6): 2H breit 8.2 (NH_2); 4H q um 7.70 zentriert (C_6H_4); 1H s 5.47 (=CHSO); 6H s 3.85 ($SO(CH_3)_2$); 3H s 2.26 ppm ($CH_3C_6H_4$).

11) Mit *p*-Nitro-benzonitril: Bei 4 stdg. Zutropfen von 14.8 g (100 mMol) *p*-Nitro-benzonitril zu 200 mMol **1** in 400 ccm DMSO (Eiskühlung auf 15°) wurde unter starker Verfärbung nach Purpur alles Alkali verbraucht. Mit Eiswasser fielen 12.43 g (83.5%) *p*-Nitro-benzonitril (Schmp. 135–137°, Misch-Schmp. 142–144°, IR-Vergleich) aus. Mit Methylenchlorid wurde ein dunkles, nicht weiter untersuchtes Öl extrahiert.

12) Mit 4-Cyan-pyridin: 800 mMol **1** wurden in 1600 ccm DMSO 24 Stdn. mit 83.20 g (800 mMol) 4-Cyan-pyridin gerührt. Nach Sättigung mit CO_2 wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der braune, halbfeste Rückstand aus Äthanol umgelöst, wobei anorganisches Material ungelöst blieb. Man erhielt 138 g (58%) **5g** als blaßgelben, gut wasserlöslichen Festkörper, Schmp. 153.5°.

$C_9H_{13}N_2OSJ$ (324.2) Ber. C 33.34 H 4.04 J 39.15 N 8.64 O 4.94 S 9.89

Gef. C 33.6 H 4.1 J 38.7 N 8.3 O 5.0 S 9.7

IR: 3165, 3039 (NH_2); 3003, 2865, 2457, 1629, 1555, 1513, 1183, 1027; 847, 822/cm (4-subst. C_5H_4N). NMR (DMSO- d_6): 2H d 8.75 (C_5H_4N); 2H breit 8.1 (NH_2); 2H d 7.70 (C_5H_4N); 1H s 5.60 (=CHSO); 6H s 4.05 ppm ($SO(CH_3)_2$).

13) Mit 3-Cyan-pyridin: Analog 12) erhielt man 73% **5d**, Schmp. 139° (Zers.).

$C_9H_{13}N_2OSJ$ (324.2) Ber. C 33.34 H 4.04 J 39.15 N 8.64 O 4.94 S 9.89

Gef. C 33.6 H 4.1 J 38.7 N 8.3 O 5.7 S 10.1

IR: 3205, 3077, 3012, 2874, 2809, 2732, 1592, 1550, 1508, 1176, 1169, 1010, 826, 751, 700/cm. NMR (DMSO- d_6): 6H s 4.02 ($SO(CH_3)_2$); 1H s (=CHSO) 6.57; 6H (3-subst. Pyridin und NH_2) komplex 7.4–9.0 ppm.

Durch doppelte Umsetzung mit $AgCl$ erhielten wir das Chlorid **5e**, Schmp. 120°.

$C_9H_{13}N_2OSJCl$ (232.7) Ber. C 46.45 H 5.63 Cl 15.23 N 12.04 O 6.87 S 13.78

Gef. C 46.0 H 5.9 Cl 15.3 N 11.7 O 7.4 S 13.3

Aus der wäßr. Lösung wurde mit *Kalignost* das Tetraphenylboranat **5f** gefällt, Schmp. 156 bis 157° (aus Methanol).

$C_{33}H_{33}BN_2OS$ (516.5) Ber. C 76.74 H 6.44 N 5.43 S 6.21

Gef. C 76.5 H 6.5 N 5.2 S 6.4

NMR (DMSO- d_6): 6H s 3.53 (SO(CH $_3$) $_2$); 1H s 5.29 (=CHSO); 22H komplex 6.6–7.5; 2H 7.6–8.3; 2H 8.4–8.9 ppm.

14) Mit *N,N*-Dimethyl-benzamid-Dimethylsulfat-Komplex: Zu 166 mMol 1 (aus (CH $_3$) $_3$ SOJ bereitet) in 400 ccm DMSO tropfte man unter Eiskühlung während 30 Min. 48 g des Komplexes aus *N,N*-Dimethyl-benzamid und Dimethylsulfat¹⁰⁾. Die klare gelbe Lösung war danach frei von Alkali. Sie wurde bei 50°/1 Torr im Rotationsverdampfer eingeeengt und der braune, feste Rückstand mit 100 ccm Aceton extrahiert. Bei Zugabe von Essigester fiel ein Öl aus, das mit wenig Äthanol erstarrte. Nach Umlösen aus Äthanol erhielt man 10 g (29%) kristallines, farbloses 8, Schmp. 131–133°.

C $_{12}$ H $_{18}$ NOSJ (351.3) Ber. C 41.03 H 5.17 J 36.13 N 3.99 O 4.56 S 9.13

Gef. C 40.8 H 5.4 J 35.8 N 4.5 O 4.7 S 9.3

IR: 1546, 1188, 1031, 845; 723, 706/cm (C $_6$ H $_5$). NMR (CDCl $_3$): 5H arom. 7.4–7.7; 1H s 5.88 (=CHSO); 6H s 3.59 (SO(CH $_3$) $_2$); 3H s 3.37 (NCH $_3$); 3H s 2.90 ppm (NCH $_3$).
[139/65]