

HORST KÖNIG und HORST METZGER

Über Schwefel-Ylide, X¹⁾

Über neue, stabile Schwefel-Ylide

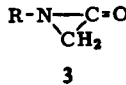
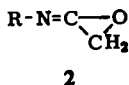
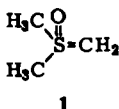
Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ludwigshafen/Rhein

(Eingegangen am 19. März 1965)

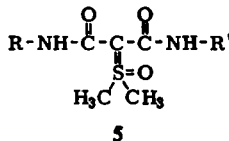
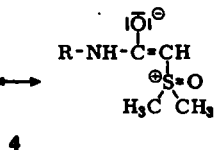
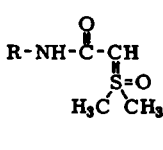
Dimethyl-oxo-sulfoniummethylid (1) wird durch Acylierungsmittel in isolierbare Dimethyl-oxo-sulfonium-[acyl-methylide] oder -[diacyl-methylide] umgewandelt. Die Schwefelfunktion dieser neuen Ylide läßt sich in präparativ interessanten Ausbeuten gegen zahlreiche andere funktionelle Gruppen austauschen.

A. DARSTELLUNG ACYLIERTER SCHWEFEL-YLIDE

Bei der Einwirkung von Dimethyl-oxo-sulfoniummethylid (1)²⁾ auf Isocyanate war nach den bisherigen Erfahrungen mit Azomethinen³⁾ sowie Aldehyden oder Ketonen²⁾ entweder die Bildung von α -Lactonimiden 2 oder von α -Lactamen 3 bzw. ihren Folgeprodukten zu erwarten.



Das System weicht jedoch auf eine dritte Möglichkeit aus. Reaktionsgemische von Isocyanaten und 1 ergaben nach Aufgießen auf Eis⁴⁾ zwei Verbindungstypen, denen wir die Konstitution von Dimethyl-oxo-sulfonium-[carbamoyl-methyliden] (4) und Dimethyl-oxo-sulfonium-[bis-carbamoyl-methyliden] (5) zuordnen.



Bei der Strukturbestimmung stützen wir uns auf die Elementaranalysen sowie folgende Befunde:

a) Die Titration der Mutterlaugen gegen Phenolphthalein zeigt das Verschwinden der äquivalenten Menge Alkali.

b) Durch Entschwefelung mit Raney-Nickel und Wasserstoff in siedendem Äthanol erhält man aus 4 nahezu quantitativ die entsprechenden Acetamide $\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$, aus 5 die Malondiamide $\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}'$.

¹⁾ IX. Mitteil.: H. König, H. Metzger und K. Seelert, Chem. Ber. **98**, 3724 (1965), vorstehend.

²⁾ E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. **84**, 867 (1962).

³⁾ Vgl. i. c.¹⁾ sowie H. Metzger und K. Seelert, Z. Naturforsch. **18b**, 335 (1963); E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3782 (1962); vgl. auch V. Franzen und H. J. Driessen, Tetrahedron Letters [London] **1962**, 661.

⁴⁾ Vorläufige Mitteil.: H. Metzger und H. König, Z. Naturforsch. **18b**, 987 (1963).

c) 4 und 5 zeigen typische IR-Banden bei 1600, 1575 und 1527/cm⁵), die wir dem konjugierten System Amid-Ylid zuordnen. Die NH-Valenzschwingungen sind in beiden Fällen deutlich ausgeprägt.

d) Die kernmagnetischen Resonanzspektren⁶⁾ weisen für 4 und 5 typische 6-Protonen-Singulets bei 3.30–3.80 ppm und für 4 außerdem ein 1-Protonen-Singulett bei 3.70–4.20 ppm auf.

e) Der Ylidcharakter von 4 kommt in pK_b-Werten von etwa 6 zum Ausdruck. Entsprechend lassen sich selbst mit schwachen Säuren, wie Essigsäure, gut wasserlösliche Salze herstellen, die mit Natronlauge wieder in 4 übergeführt werden können. Die Verbindungen vom Typ 5 haben — wegen der Beteiligung von zwei Amidfunktionen an der Mesomerie (vgl. Formel 4) — nur noch pK_b-Werte um 12. Die Salze hydrolysieren daher in wäßrigem Milieu sofort.

Folgereaktionen von 4 und 5, über die wir weiter unten berichten, erhärten ebenfalls die angenommene Struktur. Durch Variation des Zugabemodus und der Stöchiometrie hat man es in der Hand, die Reaktion in die gewünschte Richtung zu steuern.

So entsteht mit zwei oder mehr Äquivalenten Isocyanat schnell und meist in sehr guter Ausbeute 5. Bei der Darstellung von 4 empfiehlt es sich, 1 vorzulegen und unterschüssiges Isocyanat einzutropfen. Die Trennung der Acetamid-Verbindungen 4 von den evtl. mitentstandenen Malonamid-Verbindungen 5 gelingt leicht durch fraktionierte Kristallisation (5 ist in wenig polaren Solventien viel leichter löslich) oder über die oben beschriebenen Salze von 4, die außerordentlich bequem von dem in Wasser praktisch unlöslichen 5 abgetrennt werden können.

Setzt man 4 mit weiterem Isocyanat R'—NCO um, so erhält man praktisch quantitativ 5, wobei je nach Wahl des zweiten Isocyanats R und R' verschieden sein können.

Tab. I. Dimethyl-oxo-sulfonium-[carbamoyl-methylide] bzw. -[bis-carbamoyl-methylide] aus Isocyanaten und Dimethyl-oxo-sulfoniummethylid (1)

4 bzw. 5	R = R'	1:1-Addukt 4		1:2-Addukt 5	
		% Ausb.	Schmp.	% Ausb.	Schmp.
a	Phenyl-	79	178–179°	97	175°
b	Isopropyl-	—	—	84	214°
c	n-Butyl-	—	—	65	118°
d	tert.-Butyl-	30	195°	50	221°
e	2-Chlor-äthyl-	—	—	52	131°
f	2-Phenyl-äthyl-	52	149°	60	128°
g	Cyclohexyl-	55	178°	89	216°
h	Hexamethylen-*)	—	—	87	170°
Aus Verbindung 4 (R = Phenyl-) und Isocyanat mit					
	R' = Phenyl-	—	—	91	175°
	R' = Cyclohexyl-	—	—	97	183°**)

*) Ein polymeres Produkt der Bis-carbamoyl-methylid-Reihe.

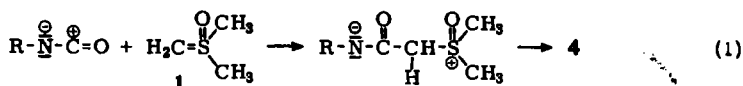
**) Bei 162° Umwandlung.

⁵⁾ Die Spektren wurden an KBr-Preßlingen aufgenommen.

⁶⁾ Die Kernresonanzspektren wurden in Deuteriochloroform oder Hexadeutero-dimethylsulfoxyd bei 60 MHz gemessen. Die Signallage ist auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen.

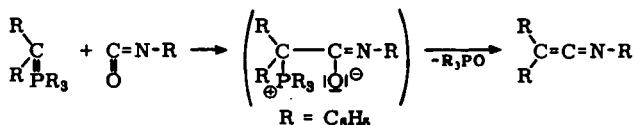
Tab. 1 gibt Auskunft über einige auf diesem Weg hergestellte Verbindungen. Dabei dürften die optimalen Ausbeuten nicht immer erreicht sein.

Die Entstehung dieser ungewöhnlich stabilen Schwefel-Ylide läßt sich durch Anlagerung des Ylids 1 an den Carbonylkohlenstoff und Stabilisierung des primären Zwitterions unter Protonenwanderung zu 4 verstehen:

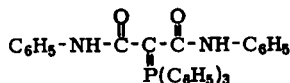


In analoger Weise bildet sich mit weiterem Isocyanat 5.

Phenylisocyanat gibt mit Triphenyl-phosphonium-diphenylmethyld in einer „Wittig-Reaktion“ ein Ketenimid⁷⁾:

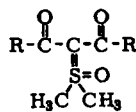
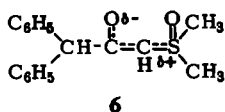


Tripett und Walker⁸⁾ konnten in einzelnen Fällen die intermediären Betaine in Form der Carbamoylmethylide fassen; so erhielten sie z. B. aus Phenylisocyanat und Triphenyl-phosphoniummethyld das Triphenyl-phosphonium-[bis-phenylcarbamoyl-methyld]:



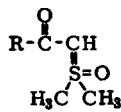
Der Vergleich der beiden Verbindungstypen zeigt jedoch die wesentlich größere Stabilität der Schwefel-Ylide 4 und 5 gegenüber den entsprechenden Phosphor-Yliden.

Ähnlich den Isocyanaten wirken auch andere Acylierungsmittel⁹⁾ auf 1 ein. Auch hier entstehen Verbindungen mit Ylid-Struktur. Zum Beispiel erhielten wir bei der Umsetzung mit Diphenylketen ein kristallines farbloses Produkt, dem nach den spektroskopischen Daten¹⁰⁾ die Struktur des Dimethyl-oxo-sulfonium-[diphenylacetyl-methylids] (6) zukommt.



7: R = CH₃

8: R = C₆H₅



9: R = CH₃

10: R = C₆H₅

Aus 1 und Acetanhydrid bildete sich entweder das doppelt acetylierte Ylid 7 oder die halbseitig acylierte Verbindung 9, die wir im Rohprodukt durch weitere Umsetzung

7) H. Staudinger und J. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 72 (1920).

8) S. Tripett und D. M. Walker, J. chem. Soc. [London] 1959, 3874.

9a) Vorläufige Mittel.: H. König und H. Metzger, Tetrahedron Letters [London] 1964, 3003.

9b) Nach Abschluß unserer Arbeiten berichteten E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 86, 1640 (1964), über Umsetzungen von 1 mit Benzoylchlorid, Cycloalkencarbonsäure-phenylestern, Zimtsäure-äthylester und Acrylsäure-äthylester.

10) Kernresonanzspektrum: 10 arom. H s 7.30, 1 olef. H s 4.82, 1 H s 4.40, 6 H s 3.28 (SO(CH₃)₂) ppm; IR: konj. C=O bei 1563/cm.

mit Phenylisocyanat in das gleiche Derivat der Acetessigsäure umwandeln konnten, das wir auch aus **4a** mit Acetanhydrid erhielten (vgl. Tab. 2).

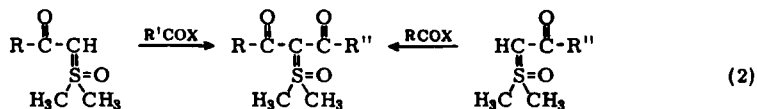
Benzoesäureanhydrid setzt sich mit 2 Moll. **1** mit 72% Ausbeute zum kristallinen Dimethyl-oxo-sulfonium-[benzoyl-methylid] (**10**) um, das mit Benzoylchlorid und Triäthylamin in das Dimethyl-oxo-sulfonium-[dibenzoyl-methylid] (**8**) übergeht.

Beim Versuch, das Ylid **1** durch Aufgießen der (von der Herstellung her Natriumjodid enthaltenden) Lösung in Dimethylsulfoxyd auf eine Suspension von Kohlen-säureschnee in Äther zu carboxylieren, konnten wir lediglich Trimethyl-oxo-sulfonium-jodid isolieren.

Mit den einfach acylierten Produkten **6**, **9**, **10** usw. verfügt man über isolierbare Schwefel-Ylide, die leicht zu handhaben sind, aber dennoch gegenüber elektrophilen Agenzien ein gutes Reaktionsvermögen aufweisen. Dies geht schon aus den pK_b -Werten von etwa 6 hervor. Die bereits erwähnte Folgereaktion mit einem weiteren Äquivalent Acylierungsmittel läßt sich generell durchführen.

Bei Zugabe von Isocyanaten oder Ketenen stabilisieren sich die Primärprodukte ohne weiteren Basenzusatz; man erhält direkt die nun doppelseitig acylierten Ylide. Verwendet man Säurechloride oder Anhydride, so fängt man zweckmäßig die freiwerdende Säure mit Basen, wie Pyridin, Triäthylamin oder Natronlauge, ab.

Im stufenweisen Aufbau von Produkten nach dem Schema (2) sehen wir einen zusätzlichen Strukturbeweis (vgl. Tab. 2).



Tab. 2. Umsetzung von monoacylierten Dimethyl-oxo-sulfonium-methyliden mit Acylierungsmitteln

R	R'	X	R''	% Ausb.	Schmp.
CH ₃	C ₆ H ₅ N	—	C ₆ H ₅ NH	80	163°
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CO ₂	C ₆ H ₅	80	175°
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ N	—	C ₆ H ₅ NH	81	164°
C ₆ H ₅ NH	CH ₃	CH ₃ CO ₂	CH ₃	98	162°
C ₆ H ₅ NH	C ₆ H ₅	Cl	C ₆ H ₅	61	164°

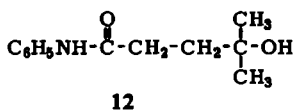
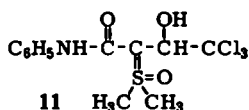
B. REAKTIONSVERHALTEN ACYLIERTER SCHWEFEL-YLIDE

Acylierte Schwefel-Ylide verhalten sich wegen ihrer Mesomeriestabilisierung stärker selektiv als Dimethyl-oxo-sulfoniummethylid.

So reagierten z. B. die Dimethyl-oxo-sulfonium-[acyl-methylide] **4a** und **4g** nur sehr träge mit Benzaldehyd oder Acetophenon.

Erst die stark elektrophile Carbonylgruppe des Chlorals addierte sich in exothermer Reaktion fast quantitativ an **4a**. Wir ordnen dem Produkt mit Schmp. 113–114°

aufgrund der Elementaranalyse und des IR-Spektrums (assoziiertes OH 3333 bis 2857/cm, mesomeres System Ylid-Amid 1605, 1572, 1524/cm) die Struktur 11 zu.



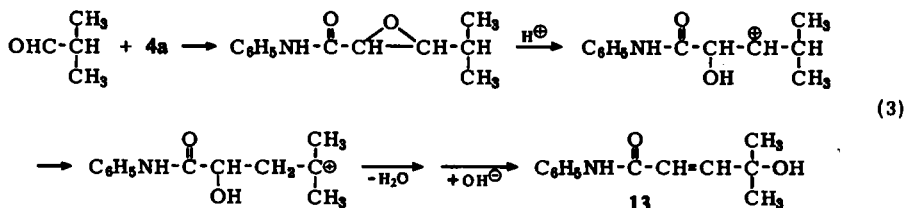
Beim Erhitzen oder bei der Behandlung mit hydroxyl-haltigen Lösungsmitteln geht 11 unter Verlust der Chloralkomponente wieder in das Ausgangsyld 4a über.

Isobutyraldehyd und 4a reagieren in Gegenwart von Spuren Isobuttersäure leicht exotherm. Anstelle des erwarteten Epoxyds²⁾ isolierten wir jedoch als Hauptprodukt eine Verbindung C₁₂H₁₅NO₂, die sich durch ihr IR-Spektrum als konjugiertes Anilid (1653, 1618, 1580/cm) und Alkohol (3125/cm) zu erkennen gibt (13).

Das Kernresonanzspektrum zeigt u. a. zwei identische Methylgruppen als Singulett bei 1.40 ppm, zwei olefinische *trans*-ständige Protonen (Dublett bei 6.35 und überlagertes Dublett bei 7.0 ppm) sowie ein Proton bei 4.90 ppm, das der Hydroxylgruppe entspricht.

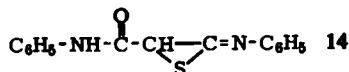
Bei milder Hydrierung wird ein Mol. Wasserstoff aufgenommen. Die resultierende Verbindung hat die IR-Charakteristika eines gesättigten Anilids (1667, 1597, 1550/cm) und eines tertiären Alkohols (3367 und 1211/cm). Im Protonenresonanzspektrum erscheinen die beiden Methylgruppen weiterhin als Singulett (1.12 ppm).

Wir interpretieren diese Befunde im Sinne des Reaktionsschemas (3).

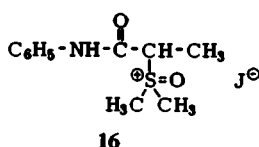
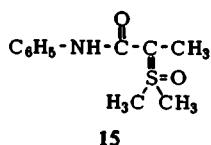


Bei der Hydrierung entsteht 12.

Schwefelkohlenstoff und Isothiocyanate ergaben mit Dimethyl-oxo-sulfonium-[carbamoyl-methyliden] 4 in schneller Reaktion sehr zersetzliche Produkte, deren Struktur daher nicht sicher festliegt. Aus Phenylsenföl und 4a ließ sich ein Rohprodukt der vermutlichen Formel 14 isolieren (C₁₅H₁₂N₂OS; NH 3279; Anilid 1666, 1600/cm). Das während der Reaktion abgespaltene Dimethylsulfoxyd ließ sich gaschromatographisch nachweisen.



Beim Versuch, Oxo-sulfonium-[monoacyl-methylide] am Kohlenstoff zu alkylieren, stießen wir auf ein neues synthetisches Prinzip: Aus dem Reaktionsgemisch von Dimethyl-oxo-sulfonium-[phenylcarbamoyl-methylid] (4a) mit Methyljodid und Natronlauge isolierten wir nicht das erwartete Derivat 15 des Propionanilids, sondern Dimethylsulfoxyd und ein Gemisch aus α -Jod-propionanilid und α -Hydroxy-propionanilid. Führt man die Reaktion ohne Basenzusatz durch, so wird α -Jod-propionanilid zum Hauptprodukt.



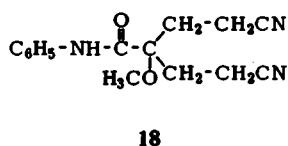
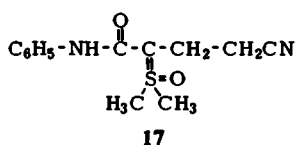
Wir erklären diesen Reaktionsverlauf durch die primäre Methylierung von 4a zum Oxo-sulfoniumsalz 16, das mit dem Jodid-Ion in einer nucleophilen Substitution unter Austritt von Dimethylsulfoxyd reagiert.

Ist unsere Annahme richtig, so müßten sich die Oxo-sulfonium-[acyl-methylide] ganz allgemein durch gleichzeitige Einwirkung eines geeigneten elektrophilen Teilchens und eines genügend nucleophilen Reaktionspartners in die verschiedensten α -substituierten Carbonylverbindungen verwandeln lassen. Unsere Erwartungen in dieser Hinsicht wurden nicht enttäuscht.

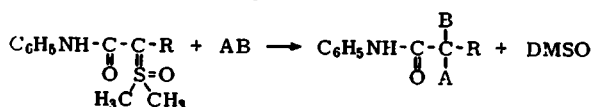
Die Beispiele der Tab. 3 zeigen, daß außer Alkylresten z. B. auch das Proton, Halogene und selbst aktivierte Doppelbindungen die Rolle des elektrophilen Partners zu übernehmen vermögen.

So reagiert überschüssiges Acrylnitril in Methanol sogleich zweimal mit 4a. Der ersten Addition muß demnach eine Protonenwanderung zum Ylid 17 gefolgt sein, das erneut Acrylnitril addiert.

Da jetzt kein weiteres Proton unter Stabilisierung zu einem acylierten Oxo-sulfonium-methylid wandern kann, wird ein Proton vom Methanol aufgenommen. Das Methylatlon verdrängt dann Dimethylsulfoxyd unter Bildung von 18, das mit 40% Ausbeute isoliert wird.



Tab. 3. Beispiele für die Reaktion



R	A	B	% Ausb.	Schmp.
H	CH ₃	J	39	131°
H	H	SC ₆ H ₅	81	79.5°
H	H	HN-C ₆ H ₅	65 ^{a)}	216° ^{a)}
C ₆ H ₅ NHCO-	H	Cl	98	173-174°
C ₆ H ₅ NHCO-	Br	Br	80	148-150°
C ₆ H ₅ NHCO-	H	SC ₆ H ₅	91	197°

a) Hydrochlorid.

Bei den Umsetzungen mit schwachen Säuren, wie z. B. Anilin oder Thiophenol, setzten wir Salzsäure oder Toluolsulfonsäure als Protonenlieferanten zu.

Die wenigen Ausnahmen von dieser Reaktionsweise sind an besondere Bedingungen geknüpft. So beobachteten *Corey* und *Chaykovsky*^{9b)} die photolytische Spaltung von Oxo-sulfonium-[acyl-methyliden] zu Dimethylsulfoxyd und Ketenen. Die Spaltung der Kohlenstoff-Schwefelbindung kommt ohne Eintritt neuer Substituenten zustande, vermutlich über die Zwischenstufe des Carbens. Das Auftreten von Carbenen bei der Reaktion von Dimethyl-oxo-sulfoniummethylid mit unsubstituierten Aromaten¹³⁾ erscheint fraglich, da wir keine Ringerweiterung zu Tropyliiden beobachtet haben. Hier bedarf es entweder erhöhter Temperaturen oder katalytischer Einflüsse, um überhaupt eine Reaktion zu erzwingen.

Die Chemie der Schwefel-Ylide zeigt somit neben Parallelen zur Reaktionsweise der Phosphor-Ylide, des Diazomethans und des Smith-Simmons-Reagenzes¹⁴⁾ ausgeprägte eigene Merkmale.

Herrn Dr. *W. Brügel* sind wir für Aufnahme und Hilfe bei der Diskussion der Spektren, Herrn Dr. *F. Beck* für die Bestimmung der pK-Werte zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Dimethyl-oxo-sulfonium-[phenylcarbamoyl-methylid] (4a): Zur Lösung von 44.0 g (200 mMol) *Trimethyl-oxo-sulfoniumjodid* in 400 ccm wasserfreiem Dimethylsulfoxyd gibt man unter trockenem Stickstoff 5.32 g 90-proz. *Natriumhydrid* und rührt bis zum Abklingen der Wasserstoffentwicklung nach.

Zu dieser Lösung tropft man unter Kühlung auf 15° langsam 11.90 g (100 mMol) *Phenylisocyanat*, rührt 1 Stde. bei 25° nach und gießt dann in Eiswasser. Man erhält 21.10 g eines farblosen Festproduktes vom Schmp. 165–168°. Nach Umlösen aus Äthanol oder Umfällen aus verd. essigsaurer Lösung mit Natronlauge gewinnt man 16.7 g (79%) **4a** als farblose Kristalle vom Schmp. 178–179°.

$C_{10}H_{13}NO_2S$ (211.2) Ber. C 56.86 H 6.20 N 6.63 O 15.15 S 15.15
Gef. C 56.9 H 6.4 N 6.9 O 15.0 S 15.3

IR: 3268, 3185, 3096, 3049, 1616, 1612, 1582, 1524, 1439, 1361, 1176, 1149, 1099, 1028, 772, 759, 696/cm. NMR (DMSO- d_6): 1H breit 8.32, 5H komplex 6.5–7.3, 1H s 4.13, 6H s 3.48 ppm. UV: λ_{max} 268 m μ (log ϵ 4.51); pK_b 6.56.

2.11 g (10 mMol) **4a**, 80 ccm Äthanol und 2.0 g Raney-Nickel wurden unter *Wasserstoff* 5 Stdn. in einer Schüttelente auf 70° erhitzt. Absaugen vom Katalysator und Einengen ergab 1.34 g (99%) *Acetanilid* (IR-Vergleich, Schmp. und Misch-Schmp. 112–113°).

Hydrochlorid von 4a: 1.05 g (5.00 mMol) **4a** wurden mit 11 ccm 0.5*n* *HCl* verrieben. Die klare Lösung wurde bei 20°/4 Torr eingengt und der Rückstand mit Benzol verrieben. Das Hydrochlorid zeigte Zers.-P. 99–101°.

$C_{10}H_{14}NO_2S \cdot Cl$ (247.7) Ber. C 48.48 H 5.70 Cl 14.31 N 5.65 O 12.92 S 12.94
Gef. C 48.6 H 5.8 Cl 13.5 N 6.0 O 13.6 S 13.0

IR: 3215 (NH); 1704, 1616, 1565 (Anilid); 1244, 1095, 959; 763, 698/cm (C_6H_5).

Beim Verreiben mit *Natronlauge* erhielten wir **4a** (Schmp. und Misch-Schmp. 173°, IR-Vergleich) zurück.

¹⁴⁾ *H. E. Simmons* und *R. D. Smith*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5323 (1958); **81**, 4256 (1959).

Dimethyl-oxo-sulfonium-[bis-phenylcarbamoyl-methylid] (**5a**): 2.11 g **4a** (10 mMol) und 1.19 g (10 mMol) *Phenylisocyanat* wurden in 30 ccm Dimethylsulfoxyd gelöst und nach 2 Stdn. bei 20° auf Eis gegossen. Man erhielt 3.00 g (91 %) **5a**, Schmp. 174.5–175° (Äthanol).

$C_{17}H_{18}N_2O_3S$ (330.3) Ber. C 61.81 H 5.49 N 8.48 O 14.53 S 9.69
Gef. C 62.1 H 5.6 N 8.3 O 14.4 S 9.9

IR: 3333, 1621, 1577, 1515, 1495, 1443, 1326, 1290, 1255, 760, 746, 737, 691/cm. NMR (DMSO- d_6): 2H s 10.42 (NH); 10 arom. H komplex 7.8–6.8; 6H s 3.86 ppm (SO(CH₃)₂). UV: λ_{max} 250 m μ (log ϵ 4.31), 276 (4.56); pK_b 12.32.

Behandlung mit Raney-Nickel und *Wasserstoff* gab *Malondianilid* mit 98 % Ausb., Schmp. und Misch-Schmp. 223°, IR-Vergleich.

Die direkte Darstellung von **5a** aus **1** erfolgt glatt auf die für **5g** beschriebene Weise.

Dimethyl-oxo-sulfonium-[phenäthylcarbamoyl-methylid] (**4f**): Man versetzte die Lösung von 200 mMol *Dimethyl-oxo-sulfoniummethylid* in 400 ccm Dimethylsulfoxyd mit 14.7 g (100 mMol) *Phenäthylisocyanat*, rührte 15 Min. nach und goß dann auf Eiswasser. Die Lösung wurde mit Chloroform extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen, um Dimethylsulfoxyd zu entfernen, getrocknet und eingeeengt. Durch Umlösen aus Äthanol erhielt man 12.5 g (52 %) **4f** als farblose Kristalle mit Schmp. 149°.

$C_{12}H_{17}NO_2S$ (239.3) Ber. C 60.24 H 7.16 N 5.85 O 13.38 S 13.38
Gef. C 60.5 H 7.3 N 5.7 O 13.6 S 13.1

IR: 3300, 1577, 1527, 1385, 1361, 1143, 1029, 751, 706/cm. NMR (CDCl₃): 5H breit s 7.22 (C₆H₅); 1H breit 4.75 (NH); 1H s 3.67 (CH=SO); 6H s 3.32 (SO(CH₃)₂), überlagert; 2H t 3.31 (–CH₂–CH₂–), 2H t 2.78 ppm (–CH₂–CH₂–).

Nach dem gleichen Verfahren wurden die folgenden Schwefel-Ylide dargestellt:

Dimethyl-oxo-sulfonium-[tert.-butylcarbamoyl-methylid] (**4d**): Schmp. 195° (Chloroform), 30 % Ausb.

$C_8H_{17}NO_2S$ (191.2) Ber. C 50.25 H 8.96 N 7.33 O 16.73 S 16.74
Gef. C 50.5 H 9.0 N 7.0 O 16.5 S 16.8

IR: 3356, 1600, 1527, 1364, 1142, 1130, 1060, 1042/cm. NMR (CDCl₃): 9H s 1.31 (–C(CH₃)₃), 6H s 3.33 (SO(CH₃)₂), 1H s 3.70 (CH=SO), 1H s 4.57 ppm (NH).

Dimethyl-oxo-sulfonium-[cyclohexylcarbamoyl-methylid] (**4g**): Schmp. 178° (Äthanol), 55 % Ausb., pK_b 5.22.

$C_{10}H_{19}NO_2S$ (217.3) Ber. C 55.28 H 8.82 N 6.45 O 14.73 S 14.73
Gef. C 55.7 H 9.0 N 6.3 O 14.4 S 14.6

IR: 3268, 1600, 1577, 1527, 1385, 1353, 1143, 1042/cm. NMR (CDCl₃): 11H komplex 0.9 bis 2.1 (C₆H₁₁), 6H s 3.38 (SO(CH₃)₂), 1H s 3.72 (CH=SO), 1H breit 4.6 ppm (NH).

Dimethyl-oxo-sulfonium-[bis-cyclohexylcarbamoyl-methylid] (**5g**): Zu 200 mMol **1** in Dimethylsulfoxyd wurden unter Kühlung 400 mMol (50.0 g) *Cyclohexylisocyanat* gegeben. Nach 30 Min. goß man auf Eis, saugte ab und löste aus Äthanol um. Ausb. 55.2 g (89 %) farblose Kristalle mit Schmp. 216.5°, pK_b 10.89.

$C_{17}H_{30}N_2O_3S$ (342.4) Ber. C 59.62 H 8.83 N 8.18 O 14.02 S 9.35
Gef. C 59.6 H 9.0 N 7.9 O 14.7 S 9.7

IR: 3367, 2915, 1600, 1527, 1328, 1018/cm. NMR (CDCl₃): 2H d 8.20 (NH), 6H s 3.61 (SO(CH₃)₂), überlagert von 2H komplex 3.8 (CH–NH), 20H 1.0–2.2 ppm (C₆H₁₀).

Katalytische Entschwefelung: 97% *Malonsäure-bis-cyclohexylamid*, Schmp. und Misch-Schmp. 173–174°, IR-Vergleich.

Analog entstehen die folgenden Verbindungen:

Dimethyl-oxo-sulfonium-[bis-tert.-butylcarbamoyl-methylid] (**5d**): Schmp. 221° (Methanol), 50% Ausb.

$C_{13}H_{26}N_2O_3S$ (290.4) Ber. C 53.77 H 9.03 N 9.65 O 16.53 S 11.02
Gef. C 53.7 H 9.2 N 9.4 O 16.8 S 11.0

IR: 3378, 2967, 1600, 1538, 1330, 1019, 769/cm.

Dimethyl-oxo-sulfonium-[bis-butylcarbamoyl-methylid] (**5c**): Schmp. 118° (Cyclohexan), 65% Ausb.

$C_{13}H_{26}N_2O_3S$ (290.4) Ber. C 53.77 H 9.03 N 9.65 O 16.53 S 11.02
Gef. C 53.6 H 9.1 N 9.5 O 16.5 S 11.1

IR: 3378, 2915, 1595, 1527, 1316, 1170/cm. NMR (CCl_4): 2H breit 8.1 (NH); 6H s 3.61 ($SO(CH_3)_2$), 4H d von d, zentriert um 3.19 ($-CH_2NH$), 8H komplex um 1.4 ($CH_3-CH_2-CH_2-$), 6H komplex um 1.0 ppm ($-CH_2-CH_3$).

Entschwefelung: 90% *N,N'-Dibutyl-malondiamid*, Schmp. und Misch-Schmp. 130°, IR-Vergleich.

Dimethyl-oxo-sulfonium-[bis-isopropylcarbamoyl-methylid] (**5b**): Schmp. 214° (Äthanol), 84% Ausb.

$C_{11}H_{22}N_2O_3S$ (262.4) Ber. C 50.37 H 8.45 N 10.68 O 18.30 S 12.20
Gef. C 50.6 H 8.5 N 10.5 O 18.0 S 12.3

IR: 3378, 2976, 1600, 1527, 1176, 1020/cm. NMR ($CDCl_3$): 2H d 8.1 (NH), 2H Septett 4.03 ($-CH(CH_3)_2$), 6H s 3.66 ($SO(CH_3)_2$), 12H d 1.18 ppm ($-CH(CH_3)_2$).

Entschwefelung mit Raney-Nickel: 95% *N,N'-Diisopropyl-malondiamid*, Schmp. und Misch-Schmp. 116°, IR-Vergleich.

Dimethyl-oxo-sulfonium-[bis-(β-chlor-äthylcarbamoyl)-methylid] (**5e**): Schmp. 131° (Äthanol), 52% Ausb.

$C_9H_{16}Cl_2N_2O_3S$ (303.2) Ber. C 35.65 H 5.32 Cl 23.39 N 9.24 O 15.83 S 10.58
Gef. C 36.0 H 5.4 Cl 23.1 N 9.1 O 15.9 S 10.6

IR: 3390, 3300, 2924, 1600, 1515, 1443, 1282, 1168, 1036/cm.

Dimethyl-oxo-sulfonium-[bis-phenäthylcarbamoyl-methylid] (**5f**): Schmp. 128° (Methanol), 60% Ausb.

$C_{21}H_{26}N_2O_3S$ (346.4) Ber. C 65.27 H 6.78 N 7.25 O 12.42 S 8.28
Gef. C 65.7 H 6.7 N 6.9 O 12.5 S 8.3

IR: 3424, 3289, 1600, 1531, 1329, 1172, 1026, 748, 702/cm. NMR ($CDCl_3$): 2H breit 8.2 (NH), 10H breit s 7.19 (C_6H_5), 6H s 3.36 ($SO(CH_3)_2$), überlagert von 4H t 3.40 ($-CH_2-CH_2-$), 4H t 2.80 ppm ($-CH_2-CH_2-$).

Dimethyl-oxo-sulfonium-[bis-phenylcarbamoyl-methylid] (**5a**): Schmp. 175°, 97% Ausb.

Umsetzung von Hexamethylendisocyanat: Man erhält ein Polymeres, Schmp. 170° (Zers.).

$(C_{11}H_{20}N_2O_3S)_x$ (260.3)_x Ber. C 50.74 H 7.75 N 10.76 O 18.44 S 12.29
Gef. C 51.0 H 7.7 N 10.8 O 18.5 S 12.1

Dimethyl-oxo-sulfonium[diphenylacetyl-methylid] (6): 100 mMol **1** in 200 ccm DMSO wurden bei 18° mit 17.0 g (87 mMol) *Diphenylketen* tropfenweise versetzt. Nach einer Stde. wurde die rote Lösung auf Eis gegossen und mit Äther extrahiert. Man isolierte so 10.72 g farblores **6**, Schmp. 147° (Essigester).

$C_{17}H_{18}O_2S$ (286.3) Ber. C 71.31 H 6.34 O 11.17 S 11.18
Gef. C 71.0 H 6.7 O 10.9 S 11.3

IR: 1563, 1377, 1170, 1036, 862, 699, 694/cm. NMR ($CDCl_3$): 10 H s 7.30 (C_6H_5), 1 H s 4.82 ($-COCH(C_6H_5)_2$), 1 H s 4.40 ($CH=SO$), 6 H s 3.28 ppm ($SO(CH_3)_2$).

Dimethyl-oxo-sulfonium-[diacetyl-methylid] (7): Zu 200 mMol **1** — aus Trimethyl-oxo-sulfoniumjodid bereitet — in 200 ccm DMF tropfte man 20.4 g (200 mMol) *Acetanhydrid* unter Kühlung, filtrierte nach einer Stde. 31.3 g Trimethyl-oxo-sulfoniumjodid ab, engte das Filtrat zur Trockne ein und extrahierte aus dem festen Rückstand 4.70 g **7**, Schmp. 180° (Essigester).

$C_7H_{12}O_3S$ (176.2) Ber. C 47.72 H 6.87 O 27.25 S 18.16
Gef. C 47.8 H 6.8 O 27.5 S 18.4

IR: 1580, 1553, 1362, 1323, 1198, 1012, 976, 934/cm. NMR ($DMSO-d_6$): 2 Singulets gleicher Intensität bei 3.65 ($SO(CH_3)_2$) und 2.20 ppm (CH_3CO).

Dimethyl-oxo-sulfonium-[acetyl-methylid] (9): Zu 200 mMol **1** in 400 ccm DMSO tropften wir bei 15° im Laufe von 15 Min. 10.2 g (100 mMol) *Acetanhydrid*, engten nach 15 Stdn. bei 25°/1 Torr ein, extrahierten den Rückstand mehrfach mit heißem Essigester und isolierten aus diesem Extrakt 13.75 g blaßgelbes Öl. Nach Destillation im Mikrokölbchen bei 120–160° Badtemp./1 Torr erhielten wir ein farbloses, zähes Öl, das sich durch Analyse und Spektren als leicht verunreinigtes **9** zu erkennen gab.

$C_5H_{10}SO_2$ (134.1) Ber. C 44.77 H 7.52 O 23.86 S 23.86
Gef. C 45.4 H 7.8 O 23.2 S 22.9

IR: 1575, 1385, 1176, 1036, 851/cm. NMR ($CDCl_3$): 3 H s 1.88 (CH_3CO), 6 H s 3.45 ($SO(CH_3)_2$), 1 H s 4.70 ppm ($CH=SO$).

1.34 g des Rohproduktes **9** gaben in 10 g Benzol mit 1.19 g *Phenylisocyanat* nach Einengen und Umlösen aus Methanol 2.01 g (79.5%) *Dimethyl-oxo-sulfonium-[acetyl-phenylcarbamoyl-methylid]*, Schmp. 163°.

$C_{12}H_{15}NO_3S$ (253.3) Ber. C 56.91 H 5.97 N 5.53 O 18.95 S 12.46
Gef. C 57.3 H 6.0 N 5.5 O 18.8 S 12.5

IR: 1626, 1538, 1333, 1212, 1198, 943, 757, 685/cm. NMR ($CDCl_3$): 1 H breit 11.9 (NH), 5 H komplex 7.0–7.6 (C_6H_5), 6 H s 3.58 ($SO(CH_3)_2$), 3 H s 2.30 ppm (CH_3CO).

Dimethyl-oxo-sulfonium-[benzoyl-methylid] (10): 200 mMol **1** und 22.6 g (100 mMol) *Benzoessäureanhydrid* gaben analog vorstehendem Versuch 14.1 g (72%) **10**, Schmp. 119–120° (aus Cyclohexan/Essigester).

$C_{10}H_{12}SO_2$ (196.2) Ber. C 61.21 H 6.17 O 16.31 S 16.31
Gef. C 61.5 H 6.3 O 15.9 S 16.0

IR: 1527, 1389, 1176, 1031, 862, 702/cm. NMR ($CDCl_3$): 5 H komplex 7.3–7.9 (C_6H_5), 1 H s 5.10 ($CH=SO$), 6 H s 3.40 ppm ($SO(CH_3)_2$).

1.96 g **10** und 1.19 g *Phenylisocyanat* gaben in Benzol 2.96 g *Dimethyl-oxo-sulfonium-[benzoyl-phenylcarbamoyl-methylid]*, Schmp. 160° (Benzol).

$C_{17}H_{17}NO_3S$ (315.3) Ber. C 64.75 H 5.43 N 4.44 S 10.15
Gef. C 65.1 H 5.6 N 4.6 S 9.9

IR: 1626, 1592, 1538, 1515, 1215, 1028, 794, 760, 741, 693/cm. NMR (CDCl_3): 1 H breit 11.5 (NH), 10 H komplex 6.9–7.7 (C_6H_5), 6 H s 3.42 ppm ($\text{SO}(\text{CH}_3)_2$).

Dimethyl-oxo-sulfonium-[dibenzoyl-methylid] (8): Die Lösung aus 1.96 g 10, 1 ccm Triäthylamin und 50 ccm Benzol wurde tropfenweise mit 1.40 g Benzoylchlorid in 10 ccm Benzol versetzt. Nach 30 Min. bei 0° und 10 Stdn. bei 25° wurde von 1.7 g Triäthylaminhydrochlorid abgesaugt, das Filtrat eingengt und der Rückstand von 2.70 g aus Essigester mit Cyclohexan gefällt. Man erhielt 2.40 g 8, Schmp. 174–175°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{SO}_3$ (300.3) Ber. C 67.99 H 5.37 O 15.98 S 10.66
Gef. C 68.4 H 5.6 O 15.5 S 10.4

IR: 1582, 1541, 1316, 1287, 1170, 1036, 866, 778, 722, 696, 658/cm. NMR (CDCl_3): 10 H komplex 6.9–7.4 (C_6H_5), 6 H s 3.71 ppm ($\text{SO}(\text{CH}_3)_2$).

Carboxylierung von 1

50 mMol 1 in 100 ccm DMSO wurden unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß in ein Gemisch von Kohlensäureschnee und Äther eingerührt. Nach 30 Min. war die Kohlensäure verdampft und ein halbfester cremefarbener Rückstand wurde abgesaugt, der mit Äthanol verrieben 6.95 g farbloses Festprodukt ergab. Da das IR-Spektrum neben den Charakteristika von $(\text{CH}_3)_3\text{SOJ}$ weitere ausgeprägte Banden bei 2532 breit, 1923, 1667, 1626, 1361 breit, 995, 833 und 702/cm zeigte, die eventuell der erwarteten Säure zuzuordnen waren, versetzten wir das Rohprodukt als Methanolsuspension mit Diazomethan. Dabei war jedoch keine Reaktion zu beobachten. Nach Zerstörung des Diazomethans mit verd. Essigsäure wurde mit Wasser und Äther gelöst. Aus der Wasserphase isolierten wir 2.50 g (23 %) $(\text{CH}_3)_3\text{SOJ}$, während der Ätherextrakt Spuren eines Öls mit einer IR-Bande bei 1695/cm ergab.

Das Filtrat der Carboxylierungslösung hinterließ beim Einengen bei 140°/0.2 Torr 5.19 g (47 %) $(\text{CH}_3)_3\text{SOJ}$ und den DMSO-Natriumjodid-Komplex¹⁵⁾.

Chloraladdukt 11 von 4a: 2.11 g (10 mMol) 4a und 5.0 g (27 mMol) Chloral reagierten exotherm in 40 ccm Dimethylformamid. Nach 20 Min. rührte man auf Eis, saugte ab und wusch den kristallinen Niederschlag mit Eiswasser. Nach Trocknen über P_4O_{10} bei 20° erhielt man 3.50 g (97 %) des Adduktes 11, Schmp. 113–114°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{S}$ (358.6) Ber. C 40.18 H 3.93 Cl 29.66 N 3.91
Gef. C 39.2 H 4.0 Cl 30.6 N 4.5

IR: 3333–2857, 1605, 1572, 1524, 1443, 1290, 1182, 1170, 814, 779, 752/cm.

Beim Versuch, eine weitere Reinigung durch Umlösen aus Methanol zu erzielen, oder beim Erhitzen auf 80°/1 Torr entstand 4a (Misch-Schmp. und IR-Vergleich).

γ -Hydroxy- γ -dimethyl-crotonsäure-anilid (13): 4.22 g (20 mMol) 4a und 50 ccm Isobutyraldehyd ergaben eine farblose Lösung. Nach 48 Stdn. wurde eingengt (bis 140° Badtemp./1 Torr) und der Rückstand aus Benzol/Cyclohexan umgelöst: 1.80 g (44 %) 13, Schmp. 173 bis 174°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (205.3) Ber. C 70.22 H 7.37 N 6.82 O 15.59
Gef. C 70.0 H 7.7 N 6.8 O 15.7

IR: 3125, 1653, 1618, 1580, 1534, 1429, 1333, 969, 754/cm. NMR ($\text{DMSO}-d_6$): 1 H s (NH) 10.10, 5 arom. H komplex + 1 H d 7.0 (=CHCO), 1 olefin. H d (trans) 6.35, 1 H s (OH) 4.90, 6 H s ($\text{CH}_3\text{—C—OH}$) 1.40 ppm.

¹⁵⁾ Vgl. die vorstehende VIII. Mittel.: H. König, H. Metzger und K. Seelert, Chem. Ber. 98, 3712 (1965).

Mit Pd in Methanol wurde bei 20° 1 Mol. *Wasserstoff* aufgenommen, das Produkt **12** zeigte den Schmp. 149° (Cyclohexan/Essigester).

$C_{12}H_{17}NO_2$ (207.3) Ber. C 69.54 H 8.27 N 6.76 O 15.44
Gef. C 70.0 H 8.1 N 7.1 O 15.0

IR: 3367, 1667, 1597, 1550, 1497, 1439, 1325, 1210, 755, 690/cm. NMR (DMSO- d_6): 1 H s (NH) 9.85, 5 arom. H komplex 7.4, 1 H (OH) 4.26, 4 H 2.3 und 1.7 (A_2B_2 , $J = 10$ Hz), 6 H (CH_3) s 1.12 ppm.

Phenylsenföl und **4a**: 2.11 g (10 mMol) **4a** und 1.35 g (10 mMol) *Phenylsenföl* wurden in 20 ccm DMF 24 Stdn. bei 25° umgesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei 50°/0.1 Torr erstarrte der Rückstand beim Verreiben mit Wasser. Im abdestillierten Lösungsmittel wurde gaschromatographisch *DMSO* (~70%) nachgewiesen. Das Rohprodukt (2.50 g), Schmp. 123–127°, fällte man aus Äther und Pentan zu einem gelben amorphen Festprodukt (**14**) um, Schmp. 163–165°. Aus Äthanol/Wasser Schmp. 164–166°.

$C_{15}H_{12}N_2OS$ (268.3) Ber. C 67.15 H 4.51 N 10.44 O 5.96 S 11.93
Gef. C 66.6 H 4.5 N 9.5 O 8.5 S 11.5

IR: 3279, 1666, 1600, 1538, 1497, 1316, 752, 690/cm.

α -Jod-propionanilid: 4.22 g (20 mMol) **4a** und 5 ccm *Methyljodid* wurden in 500 ccm Methanol gelöst und nach 100 Stdn. bei 20° eingengt. Aus dem hochviskosen Rückstand (5.57 g) ließen sich mit Methanol und Wasser 2.15 g *α -Jod-propionanilid* (39%) vom Schmp. 131–132°¹⁶⁾ isolieren.

$C_9H_{10}JNO$ (275.1) Ber. C 39.29 H 3.66 J 46.13 N 5.09 O 5.82
Gef. C 39.6 H 3.6 J 45.7 N 5.1 O 6.0

IR: 3311, 1658, 1610, 1553, 1493, 1443, 754, 685/cm. NMR ($CDCl_3$): 5 arom. H komplex 7.4, 1 H breit (NH) 8.3, 1 H q um 4.70 zentriert, 3 H d um 2.02 ppm zentriert.

α -Methoxy- α -bis-[β -cyan-äthyl]-acetanilid (18): 4.22 g (20 mMol) **4a**, 40 ccm *Acrylnitril* (frisch dest.) und 40 ccm *Methanol* wurden 45 Min. unter Rückfluß erhitzt und anschließend die leichtflüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der Rückstand wurde in 200 ccm Benzol aufgenommen und 3 mal mit je 100 ccm Wasser gewaschen. Aus der Wasserphase wurden 1.29 g (83%) *Dimethylsulfoxyd* destillativ isoliert und gaschromatographisch (2 m, Polyäthylenglykol 1500, 175°) bestimmt. Der Benzolextrakt ergab 5.2 g braunen halbfesten Rückstand, der mit 5 ccm Essigester kristallisierte.

Nach Umlösen aus Cyclohexan/Essigester erhielten wir 2.17 g (40%) farbloses kristallines **18**, Schmp. 80.5–81.5°.

$C_{15}H_{17}N_3O_2$ (271.3) Ber. C 66.40 H 6.32 N 15.49 O 11.79
Gef. C 66.5 H 6.3 N 15.2 O 12.3

IR: 3333 (NH); 2257 (CN); 1675, 1600 (Anilid); 1538, 1443, 1227, 1124; 1114 (CH_3O); 1052, 1044, 760, 749, 714, 690/cm (C_6H_5). NMR ($CDCl_3$): 1 H breit 8.6 (NH), 5 H komplex um 7.3 (C_6H_5), 3 H s 3.40 (CH_3O), 8 H s mit breitem Sockel 2.22 ppm (CH_2-CH_2).

α -Phenylmercapto-acetanilid (Tab. 3): 4.22 g (20 mMol) **4a** und 2.20 g (20 mMol) *Thiophenol* wurden in 10 ccm Dimethylformamid gelöst. Bei Zugabe von 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure setzte eine exotherme Reaktion ein. Nach 10 Stdn. rührte man die Lösung in Eiswasser ein, saugte das Produkt ab, wusch es mit Wasser, trocknete es und erhielt 3.92 g *α -Phenylmercapto-*

¹⁶⁾ E. Hannerz, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1367 (1926).

acetanilid (81%), Schmp. 76°, nach zweimaligem Umlösen aus Cyclohexan Schmp. 79.5° (Lit.¹⁷⁾: 82–83°).

$C_{14}H_{13}NOS$ (243.3) Ber. C 69.12 H 5.39 N 5.76 O 6.58 S 13.15
Gef. C 69.4 H 5.7 N 5.4 O 6.5 S 12.9

IR: 3333 (NH); 1653, 1605 (Anilid); 1538, 1447, 1330; 754, 738, 716, 686/cm (C_6H_5). NMR ($CDCl_3$): 2H s 3.75 ($-CH_2-$); 10H komplex 7.0–7.7 (aromat. Protonen), 1H breit 8.8 ppm (NH).

α -Anilino-acetanilid-hydrochlorid (Tab. 3): 1.23 g (5.00 mMol) Hydrochlorid von **4a** und 2 ccm Anilin wurden 1 Min. unter Stickstoff zum Sieden erhitzt, das überschüss. Anilin wurde abdestilliert und der zähe Rückstand aus verd. Salzsäure umgelöst. Man erhielt 850 mg (65%) α -Anilino-acetanilid-hydrochlorid, Schmp. 216° (Lit.¹⁸): 216°).

IR: Starke Absorption 3175–2500 ($-NH_2^+Cl^-$); 1681, 1600, 1555 (Anilid); 1499, 748, 685/cm (C_6H_5).

α -Chlor-malondianilid (Tab. 3): 3.30 g (10 mMol) **5a** und 30 ccm konz. Salzsäure wurden innig verrieben. Dabei entstand ein leicht schmieriges Produkt, das in 60 ccm Äthanol in Lösung ging, aus der das eingesetzte **5a** fast quantitativ kristallisierte.

3.30 g (10 mMol) **5a** wurden 10 Min. mit 60 ccm konz. Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag von 2.83 g (98%), Schmp. 173–174°, erwies sich als α -Chlor-malondianilid (Lit.: Schmp. 176°).

$C_{15}H_{13}ClN_2O_2$ (288.7) Ber. C 62.39 H 4.54 Cl 12.28 N 9.70 O 11.08
Gef. C 62.7 H 4.6 Cl 11.9 N 9.4 O 11.1

IR: 3268, 1681, 1600, 1534, 1443, 1325, 758, 748, 739, 709/cm. NMR ($DMSO-d_6$): 2H breit s 10.47 (NH), 10H komplex um 7.4 (C_6H_5), 1H s 5.38 ppm ($OC-CHCl-CO$).

Kaliumjodid in Eisessig reduzierte bei 25° zu Malondianilid (Schmp. und Misch-Schmp. 222°, verd. Äthanol), 92%.

α,α -Dibrom-malondianilid (Tab. 3): 3.30 g **5a** wurden in 40 ccm Chloroform gelöst und langsam mit der Lösung von 1.60 g Brom in 40 ccm Chloroform versetzt. 10 Min. nach Zugabe war die Reaktionslösung farblos. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand aus Benzin (50–70°) umgelöst. Man erhielt 3.36 g Dibrom-malondianilid (80%) als fast farblose Kristalle vom Schmp. 148–150° (Lit.¹⁹): 147°).

IR: 3257, 1664, 1595, 1536, 1443, 748, 685/cm.

112.5 mg setzten aus Kaliumjodid/Eisessig-Lösung 69.7 mg Jod (ber. 69.5 mg) frei und gingen dabei in Malondianilid (Schmp. und Misch-Schmp. 222°) über.

Führte man den Versuch mit überschüss. Brom durch, so fiel ein Produkt mit Schmp. 201.5° an, das im IR-Spektrum neben Monosubstitution auch *p*-Substitution erkennen läßt und dessen Analyse auf etwa 60% Kernsubstitution deutet.

$C_{15}H_{11}Br_2N_2O_2$ (491.0) Ber. C 36.69 H 2.26 Br 48.83 N 5.71 O 6.52
Gef. C 40.0 H 2.5 Br 44.0 N 6.0 O 7.8
 $C_{15}H_{12}Br_2N_2O_2$ (412.1) Ber. C 43.8 H 3.9 Br 38.8 N 6.8 O 7.8

IR: 3125, 1658, 1515, 808/cm (738, 696/cm schwächer).

α -Phenylmercapto-malondianilid (Tab. 3): 3.30 g (10 mMol) **5a**, 1.10 g (10 mMol) Thiophenol und 1.72 g (10 mMol) *p*-Toluolsulfonsäure wurden in 30 ccm Dimethylformamid 2 Stdn. auf

¹⁷⁾ E. Winkler, J. prakt. Chem. **159**, 115 (1941).

¹⁸⁾ Z. Motylewski, Bl. Acad. polon. (A) **1926**, 96; C. **1926** II, 392.

¹⁹⁾ H. Staudinger und St. Bereza, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 4461 (1908).

100° erhitzt. Nach Einrühren in Eiswasser, Extraktion mit Äther und Umlösen aus wenig verd. Methanol erhielt man 3.30 g *α*-Phenylmercapto-malondianilid als farblose Kristalle vom Schmp. 196–197°.

$C_{21}H_{18}N_2O_2S$ (362.4) Ber. C 69.60 H 5.00 N 7.73 S 8.83

Gef. C 69.4 H 5.0 N 7.6 S 8.7

IR: 3268 (NH); 1678, 1597, 1529 (Anilid); 1443; 751, 742, 688/cm (C_6H_5).

[*α*-Benzoyloxy-äthyl]-phenyl-keton (19): 200 mMol 1 in 400 ccm Dimethylsulfoxyd wurden auf einmal mit 27.2 g (200 mMol) *Benzoesäure-methylester* versetzt. Man rührte 80 Std. bei 25° und filtrierte aus der jetzt neutralen Suspension Natriumbenzoat ab (mit Salzsäure in 98.5 mMol *Benzoesäure* übergeführt, Schmp. und Misch-Schmp. 122°). Aus dem Filtrat wurden mit Aceton/Essigester 14.5 g *Trimethyl-oxo-sulfoniumjodid* (33% der für die Herstellung des Ylids 1 eingesetzten Menge) ausgefällt. Nach vollständigem Einengen des Filtrats unter vermindertem Druck extrahierte man mit heißem Äthanol 10.3 g [*α*-Benzoyloxy-äthyl]-phenyl-keton (40%), farblose Kristalle mit Schmp. 106° (Äthanol) (Lit.²⁰): 108°).

$C_{16}H_{14}O_3$ (254.3) Ber. C 75.57 H 5.55 O 18.88 Gef. C 75.4 H 5.4 O 19.2

IR: 1724 (Ester); 1689 (Keton); 1272, 1194 (Ester); 966, 752, 710/cm (Phenyl). NMR ($CDCl_3$): 3 H d 1.67 ($CH-CH_3$); 1 H q 6.47 ($CH-CH_3$); 6 H komplex 7.8, 4 H komplex 8.4 ppm (zus. $2C_6H_5$).

Thermolyse von 4a

a) 360 mg 4a wurden bei 14 Torr auf 200° erhitzt, wobei unter Gasen und Braunfärbung innerhalb von 20 Min. 150 mg farblores Öl überdestillierten, die nach der infrarotspektroskopischen und gaschromatographischen Analyse etwa 130 mg (98%) an *Dimethylsulfoxyd* enthielten.

Der glasige Rückstand von 210 mg zeigte im IR-Spektrum die Banden von *Triphenylbiuret* und *Isocyanursäure-triphenylester*, die sich mit Äthanol bzw. Eisessig auch abtrennen ließen (Schmp. und Misch-Schmp. 147 bzw. 280°).

b) 1.06 g 4a wurden in 20 ccm Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decen-(3) 150 Min. auf 185° gehalten, wobei die anfängliche Suspension verschwand. Nach Abdestillieren des Olefins bei 75°/18 Torr wurde der feste Rückstand mit Äther verrieben, wobei 200 mg 5a (Schmp. und Misch-Schmp. 175–176°, IR-Vergleich) ungelöst blieben.

Aus dem Ätherfiltrat konnten 150 mg *Isocyanursäure-triphenylester* isoliert werden.

c) 3.00 g 4a in 50 ccm *Dicyclohexylamin* wurden unter Stickstoff auf 200° Badtemp. erhitzt. Unter Gasen bildete sich eine hellrote Lösung, die nach 30 Min. fraktioniert destilliert wurde. Der braune, hochviskose Rückstand von 4.02 g wurde aus Methanol umgelöst. Das kristalline Produkt, Schmp. 168–169°, erwies sich als identisch mit *N*-Phenyl-*N*′-*N*′-dicyclohexyl-harnstoff, den wir auch aus Phenylisocyanat und Dicyclohexylamin bereiteten (Schmp. 173–174°) (IR-Vergleich, Misch-Schmp. 171–172°).

IR: 3236, 2857, 1613, 1504, 1427, 1304, 1230, 754/cm.

²⁰ Th. Zincke und K. Zahn, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 849 (1910).