

Zu 5.6 mMol deuteriertem Sulfoniumsalz gab man innerhalb von $\frac{1}{4}$ Stde. eine Lösung von 5 mMol Tritylnatrium in 56 ccm absol. Äther. Nach 1 Stde. war die Lösung vollständig farblos. Man ließ über Nacht stehen und zersetzte dann mit 25 ccm Wasser.

Eine Probe der wäbr. Phase gab mit Perchlorsäure keine Fällung; wie eine Titration gegen n_{10} HCl zeigte, waren darin insgesamt nur 0.2 mMol Alkali enthalten.

Von der Ätherphase wurde das Lösungsmittel mit dem darin enthaltenen deuterierten Dimethylsulfid abdestilliert. Man gab zum Destillat 25 g Methyljodid und ließ 4 Wochen stehen; dabei fiel ein Niederschlag (100 mg) von *Pentadeutero-trimethylsulfoniumbromid* vom Schmp. 212–214° (Zers.) aus.

Der Rückstand der Destillation enthielt Triphenylmethan vom Schmp. 93°, das nach Chromatographie an Aluminiumoxyd in einer Ausbeute von 1.3 g (95% d. Th.) anfiel. Auf Grund der IR-Analyse¹⁾ enthielt die Substanz 79% *Triphenylmethan-D*.

Die Bezugssubstanz für diese Bestimmung hatte man durch Zersetzen einer Probe von Tritylnatrium mit 99.7-proz. schwerem Wasser (Farbwerke Hoechst) gewonnen. Das reine Triphenylmethan-D schmolz bei 92–93°.

VOLKER FRANZEN, HANS-JÜRGEN SCHMIDT und CHRISTIAN MERTZ

Untersuchungen über Carbene, IX¹⁾

Carbene aus Sulfoniumsalzen

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg
(Eingegangen am 2. Mai 1961)

Die Darstellung von Alkyl-diphenyl-sulfoniumsalzen wird beschrieben. Mit Tritylnatrium tritt eine Eliminierung ein, die teilweise als α -Eliminierung und zum Teil nach dem Mechanismus der β -Eliminierung verläuft. Daneben wirkt die Sulfoniumverbindung als Alkylierungsmittel. Das durch α -Metallierung entstehende Ylid kann in bestimmten Fällen in Diphenylsulfid und Carben zerfallen. Die höheren Carbene reagieren nur noch schlecht mit der Doppelbindung des Cyclohexens.

Tritylnatrium greift Triäthylsulfoniumbromid und -jodid überwiegend an den zum Schwefelatom α -ständigen Methylengruppen unter Abspaltung eines Protons an²⁾. Das dabei entstehende Ylid stabilisiert sich durch intramolekulare Protonenwanderung (α' , β -Eliminierung) zu Diäthylsulfid und Äthylen. Es erhebt sich die Frage, wie die Reaktion von Tritylnatrium mit Sulfoniumsalzen verläuft, bei denen zwar noch ein Ylid entstehen kann, die Stabilisierung durch intramolekulare α' , β -Eliminierung jedoch nicht mehr möglich ist. Sulfoniumsalze dieses Typs sind die Alkyl-diphenyl-sulfoniumsalze.

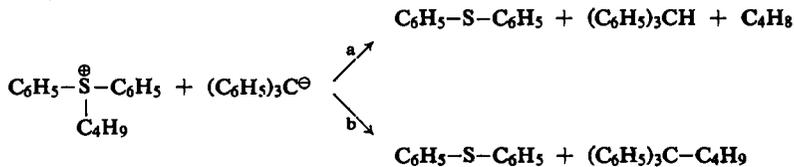
Alkyl-diphenyl-sulfoniumsalze lassen sich nicht durch einfache Alkylierung von Diphenylsulfid mit Alkyljodiden oder -tosylaten darstellen. Die Darstellung gelingt

¹⁾ VIII. Mittel.: V. FRANZEN und G. WITTIG, *Angew. Chem.* **72**, 417 [1960].

²⁾ V. FRANZEN und CH. MERTZ, *Chem. Ber.* **93**, 2819 [1960].

aber glatt, wenn man gemäß H. MEERWEIN, K. HEDERICH und K. WUNDERLICH³⁾ Diphenylsulfid mit einem Alkylhalogenid in Gegenwart von Silberfluoroborat umsetzt. Die Alkyl-diphenyl-sulfoniumfluoroborate zeigen oft nur geringe Kristallisationsneigung. Dann empfiehlt sich, die Fluoroborate in die kristallisationsfreudigeren Perchlorate überzuführen.

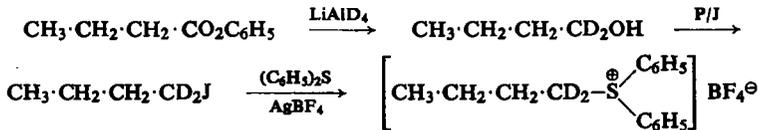
Bei Umsetzung von Butyl-diphenyl-sulfoniumfluoroborat mit Tritylnatrium in Äther entstand in schneller Reaktion Buten-(1), wenig Buten-(2), Diphenylsulfid, Triphenylmethan und 1.1.1-Triphenyl-pentan. Offenbar laufen bei dieser Umsetzung zwei Reaktionen nebeneinander ab, die Eliminierung (a) und die Alkylierungsreaktion (b):



Etwa zwei Drittel des Sulfoniumsalzes reagieren unter Eliminierung, der Rest unter Alkylierung.

Eine Alkylierung war bei der Umsetzung von Trialkylsulfoniumsalzen mit Tritylnatrium²⁾ nicht beobachtet worden. Das Auftreten dieser Reaktion beim Butyl-diphenyl-sulfoniumfluoroborat beruht sicherlich auf der geringeren Nucleophilie des Schwefelatoms im Diphenylsulfid im Vergleich zum Dialkylthioäther.

Durch Umsetzung von 1.1-Dideuterobutyl-diphenyl-sulfoniumtetrafluoroborat mit Tritylnatrium haben wir festgestellt, daß die Eliminierung etwa zur Hälfte als α -Eliminierung, zur Hälfte als β -Eliminierung erfolgt. Je nachdem, ob das Proton vom α - oder β -C-Atom abgespalten wird, muß Triphenylmethan-D oder Triphenylmethan-H entstehen. Das Verhältnis beider Substanzen im Reaktionsprodukt wurde infrarotspektroskopisch bestimmt⁴⁾. Die Stellung der Deuteriumatome im Ausgangsprodukt ergibt sich eindeutig aus der Synthese:



Beim Butyl-diphenyl-sulfoniumfluoroborat ist demnach die α -Eliminierung nicht mehr so stark bevorzugt wie bei den Trialkylsulfoniumhalogeniden, wo die α' - β -Eliminierung der vorherrschende Mechanismus ist^{2,5)}. Wir fanden weiterhin, daß die Umsetzung von 1.1-Dideuterobutyl-diphenyl-sulfoniumfluoroborat mit Tritylnatrium wesentlich mehr 1.1.1-Triphenyl-pentan liefert als die gleiche Reaktion der nicht-deuterierten Verbindung. Man erkennt daran, daß die α -Eliminierung einem starken Isotopieeffekt unterliegt; die Alkylierung zeigt vermutlich keinen oder nur einen geringen sekundären Isotopieeffekt. Die Folge davon ist eine Verschiebung des Ver-

³⁾ Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 291, 541 [1958].

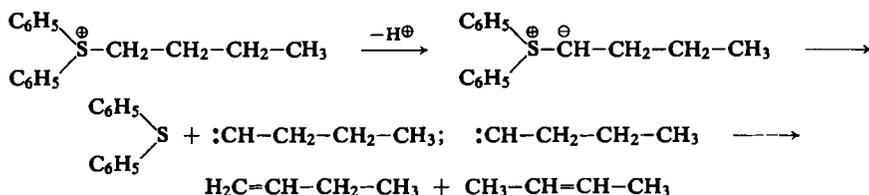
⁴⁾ V. FRANZEN, Z. analyt. Chem. 181, 443 [1961].

⁵⁾ V. FRANZEN und H.-J. SCHMIDT, Chem. Ber. 94, 2937 [1961], vorstehend.

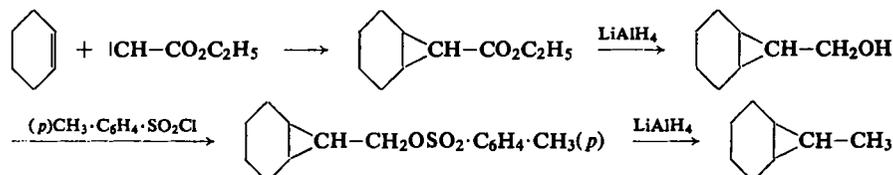
hältnisse der konkurrierenden Reaktionen Alkylierung/Eliminierung zu Gunsten der ersteren beim Übergang zur Deuteroverbindung. Auch das Verhältnis α -/ β -Eliminierung muß einem Isotopieeffekt unterliegen. Seine Größe läßt sich allerdings experimentell nicht exakt bestimmen, da die Reaktion heterogen abläuft.

Aus dem starken Isotopieeffekt und aus dem gefundenen Verhältnis α -/ β -Eliminierung bei der Umsetzung von 1.1-Dideuterobutyl-diphenyl-sulfoniumfluoroborat mit Tritylnatrium schließen wir, daß die Butenbildung bei der Reaktion von Tritylnatrium mit Butyl-diphenyl-sulfoniumfluoroborat weitgehend durch α -Eliminierung erfolgt.

Stickstoff-Ylide können in Carbene und Amine zerfallen⁶⁾. Ist eine entsprechende Reaktion auch bei Schwefel-Yliden möglich? Das Buten könnte z. B. über ein Carben entstanden sein:



Höhere Carbene von Typ $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{CH}:$ reagieren im Vergleich zum Methylene nur noch schlecht mit Cyclohexen und fast gar nicht mehr mit Diäthyläther. Das aus Diazoäthan durch Belichten entstehende Methylcarben reagiert mit Cyclohexen in geringer Ausbeute hauptsächlich zum 7-Methyl-norcaran, die isomeren Äthylcyclohexene entstehen nur in geringer Menge. Methylene ist bei der Reaktion mit Cyclohexen weniger auswählend⁷⁾. Die Konstitution des 7-Methyl-norcarans aus der Reaktion von Methylcarben mit Cyclohexen haben wir durch Vergleich mit einem synthetischen Präparat sichergestellt. Der Syntheseweg war der folgende:



Äthylcarben setzt sich mit Cyclohexen nur noch sehr schlecht um. Definierte Reaktionsprodukte konnten nicht mehr isoliert werden. Bei höheren Carbenen scheinen die Isomerisierung zu Olefinen⁸⁾ und der Ringschluß zu Cyclopropanderivaten⁹⁾ vorzuherrschen. Es erschien deshalb aussichtslos, das Carben durch Addition an eine Doppelbindung nachzuweisen.

Aus Untersuchungen von W. KIRMSE und W. v. E. DOERING⁹⁾ ist bekannt, daß Isopropylcarben sich zum Methylcyclopropan isomerisiert. Um die Möglichkeit der Bildung von Carbenen aus Alkyl-diaryl-sulfoniumsalzen zu prüfen, haben wir Isobutyl-diphenyl-sulfoniumfluoroborat mit Tritylnatrium umgesetzt. Als Reaktions-

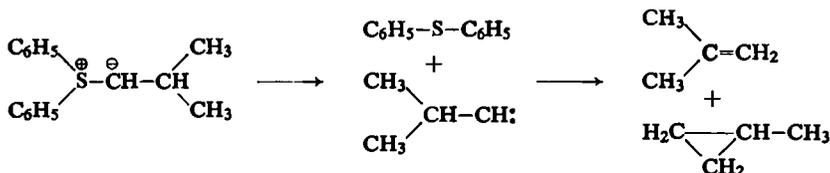
⁶⁾ V. FRANZEN und G. WITTIG, *Angew. Chem.* **72**, 417 [1960]; V. FRANZEN, *Chem. Ber.* **93**, 557 [1960].

⁷⁾ W. v. E. DOERING, R. G. BUTTERY, R. G. LANGHLIN und N. CHAUDHURI, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 3224 [1956].

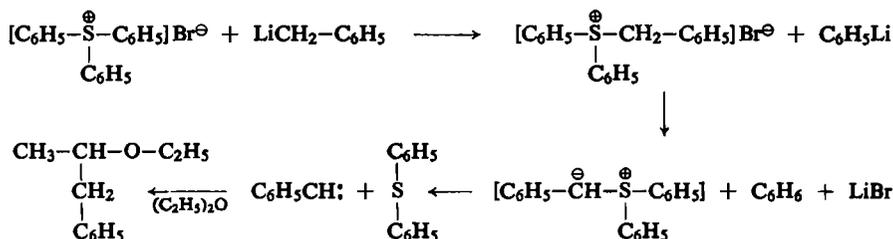
⁸⁾ V. FRANZEN, *Liebigs Ann. Chem.* **602**, 199 [1957].

⁹⁾ W. KIRMSE und W. v. E. DOERING, *Tetrahedron* [London] **11**, 266 [1960].

produkte wurden Isobutylene und Methylcyclopropan etwa im Verhältnis 3:1 nachgewiesen. Die beiden Kohlenwasserstoffe bilden sich also aus dem Ylid annähernd im gleichen Verhältnis wie bei der thermischen Zersetzung von Isobutyraldehyd-*p*-toluolsulfonylhydrazon¹⁰⁾ oder bei der Umsetzung von Isobutylchlorid mit Natrium⁹⁾.



Beim Phenylcarben sind Isomerisierungsreaktionen ausgeschlossen. Aus den Reaktionsprodukten der Umsetzung von Triphenylsulfoniumbromid mit Benzyl lithium in Diäthyläther konnten wir tatsächlich 2-Äthoxy-3-phenyl-propan isolieren. In einer schnellen Austauschreaktion kann sich zunächst Diphenyl-benzyl-sulfoniumbromid bilden¹¹⁾, das vom freigesetzten Phenyllithium ins Ylid übergeführt wird. Dieses zerfällt in Diphenylsulfid und Phenylcarben, das den Diäthyläther in α -Stellung angreift.



Es ist bekannt, daß Phenylcarben mit Diäthyläther hauptsächlich unter Einschlebung in die α -C-H-Bindung reagiert¹²⁾. Etwa entstandenes 1-Äthoxy-3-phenyl-propan konnte nicht gefaßt werden.

Beim Versuch, die Darstellung des Phenylcarbena durch Umsetzung von Diphenyl-benzyl-sulfoniumfluoroborat mit Tritylnatrium zu erzielen, wurde nur Diphenyl-sulfid und 1.1.1.2-Tetraphenyl-äthan erhalten. Gegenüber dem stark nucleophilen Tritylanion wirkt das Sulfoniumsalz nur noch als Alkylierungsmittel.

Weiterhin wurde versucht, durch Umsetzung von Methyl-diphenyl-sulfoniumperchlorat mit Tritylnatrium Methylen freizusetzen. Die Umsetzung wurde in Gegenwart verschiedener Olefine vorgenommen. In keinem Fall ist es aber gelungen, ein Additionsprodukt des Methylena zu isolieren. Bei allen Versuchen wurden wechselnde Mengen Polymethylen erhalten. Aus dem IR-Spektrum ergab sich eindeutig die Anwesenheit von Phenylresten im Polymeren, das etwa 1% Schwefel enthielt. Wir schließen, daß Bildung des Polymethylens zumindest teilweise über das Ylid erfolgen kann. Ob freies Methylen auftritt, ist fraglich. Läßt man Kalium-tert.-butylat und Methyl-diphenyl-sulfoniumperchlorat in Gegenwart von Cyclohexen reagieren, so läßt sich weder Norcaran noch Polymethylen isolieren.

10) L. FRIEDMAN und H. SHECHTER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5512 [1959].

11) V. FRANZEN und CH. MERTZ, Angew. Chem. **72**, 416 [1960].

12) V. FRANZEN und L. FIKENTSCHER, Liebigs Ann. Chem. **617**, 1 [1958].

Herrn Prof. Dr. R. KUHN danken wir für seine wohlwollende Unterstützung. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT haben wir für die Bereitstellung von Mitteln, den FARBERWERKEN HOECHST für die Überlassung von schwerem Wasser zu danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von Alkyl-diphenyl-sulfoniumsalzen

Allgemeine Vorschrift: Im Dreihalskolben mit Calciumchloridrohr und Magnetrührer wurden 25 bis 50 mMol *Diphenylsulfid* mit einem 5–10fachen Überschuß*) *Alkylbromid* oder *-jodid* vermischt und im Laufe einer halben Stunde die dem Diphenylsulfid äquivalente Menge gepulvertes *Silberborfluorid*³⁾ zugegeben. Die Reaktionsmischung erwärmte sich dabei, und es fiel ein Niederschlag von Silberbromid oder *-jodid* aus. Es wurde noch 1–2 Stdn. gerührt, anschließend über Nacht stehengelassen, der Niederschlag dann mit etwa 50 ccm Methylenechlorid oder Äthylenechlorid aufgeschlämmt und abfiltriert. Aus dem Filtrat erhielt man nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. ein Öl, das mit Äther ausgewaschen und anschließend aus *n*-Butanol umkristallisiert wurde.

Aus der wäßrigen Lösung der Sulfoniumsalze ließen sich mit Perchlorsäure oder wäßriger Kalignost-Lösung feste Perchlorate bzw. Tetraphenylborate gewinnen, die beide aus Wasser/Methanol umkristallisiert wurden.

Tab. 1. Darstellung von Alkyl-diphenyl-sulfoniumtetrafluoroboraten $[(C_6H_5)_2SR]^+BF_4^-$ aus Diphenylsulfid, Alkylhalogenid und Silberborfluorid

Alkylhalogenid R-X R X	Ausb. % d. Th.	Tetrafluoroborat Schmp.	Perchlorat Schmp.
-CH ₃ -J	69	wurde nicht kristallisiert erhalten	73–74°
-C ₂ H ₅ -J	86	76–77°	41–42°
- <i>n</i> -C ₄ H ₉ -Br, -J	54	85.5–86° a)	107–108°
- <i>n</i> -CD ₂ C ₃ H ₇ b)	56	75–76°	wurde nicht dargestellt
- <i>tert</i> .-C ₄ H ₉ -Br	0 c)	—	—
- <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ -J	41	wurde nicht kristallisiert erhalten	
- <i>i</i> -C ₄ H ₉ -Br	48	wurde nicht kristallisiert erhalten	
-CH ₂ -C ₆ H ₅ -Br	73	102.5° (Zers.) d)	wurde nicht dargestellt

a) Nicht sehr kristallisationsfreudig.

b) In diesem Fall wurden die äquivalenten Mengen der drei Komponenten zwei Tage gerührt, zuletzt nach Zugabe von 50 ccm Äthylenechlorid.

c) Bei dieser Reaktion erhielt man in 90-proz. Ausbeute 4,4'-Di-*tert*.-butyl-diphenylsulfid (Schmp. 83 bis 83.5°, aus Methanol). Vgl. H. J. BACKER und E. WESTERHUIS, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 71, 1071 [1952].

d) Aus Methylenechlorid/Äther in der Kälte umkristallisiert.

Methyl-diphenyl-sulfoniumperchlorat

C₁₃H₁₃SClO₄ (300.8) Ber. C 51.91 H 4.36 S 10.66 Gef. C 51.77 H 4.50 S 10.98

Äthyl-diphenyl-sulfoniumtetrafluoroborat

C₁₄H₁₅SBF₄ (302.0) Ber. C 55.67 H 4.97 S 10.61 Gef. C 55.55 H 5.25 S 11.16

Äthyl-diphenyl-sulfoniumperchlorat

C₁₄H₁₅SClO₄ (314.8) Ber. C 53.42 H 4.80 S 10.19 Gef. C 53.28 H 4.94 S 10.29

Butyl-diphenyl-sulfoniumtetrafluoroborat

C₁₆H₁₉SBF₄ (330.2) Ber. C 58.19 H 5.80 S 9.71 Gef. C 58.01 H 5.75 S 9.74

*) Bei Verwendung äquivalenter Mengen Alkylhalogenid mit oder ohne Lösungsmittel, erhielt man geringere Ausbeuten als hier angegeben.

Butyl-diphenyl-sulfoniumperchlorat

$C_{16}H_{19}SClO_4$ (342.9) Ber. C 56.05 H 5.59 S 9.35 Gef. C 56.30 H 5.18 S 9.92

4,4'-Di-tert.-butyl-diphenylsulfid

$C_{20}H_{26}S$ (298.4) Ber. C 80.49 H 8.78 S 10.72 Gef. C 80.40 H 8.85 S 10.43

Diphenyl-i-butyl-sulfoniumtetrafluoroborat

$C_{16}H_{19}SBF_4$ (330.2) Ber. C 58.19 H 5.80 S 9.71 Gef. C 57.89 H 6.01 S 9.45

Diphenyl-benzyl-sulfoniumtetrafluoroborat

$C_{19}H_{17}SBF_4$ (364.1) Ber. C 62.68 H 4.67 S 8.81 Gef. C 62.20 H 4.75 S 9.12

*Umsetzung von Butyl-diphenyl-sulfoniumtetrafluoroborat und von 1,1-Dideuterobutyl-diphenyl-sulfoniumtetrafluoroborat mit Tritylnatrium*a) *Darstellung der Ausgangsprodukte:*

1,1-Dideuterobutanol: Unter Stickstoff rührte man 60 mMol *Lithiumaluminiumdeuterid* (Metal Hydrides, Beverly, Mass.) etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. in etwa 200 ccm absolutem Äther. Anschließend ließ man 106 mMol *Buttersäure-phenylester* in 10 ccm trockenem Äther zutropfen und kochte 2 Stdn. unter Rückfluß. Man gab feuchten Äther, dann 20 ccm Wasser hinzu, machte alkalisch und trocknete die abgetrennte Ätherphase mit wasserfreiem Natriumsulfat. Nach Abziehen des Lösungsmittels destillierte der Alkohol bei 116–117°. Die Ausbeute betrug 4.9 g (63% d. Th.).

Aus dem 1,1-Dideuterobutanol wurde durch Reaktion mit Phosphor und Jod in 74-proz. Ausbeute das *1,1-Dideuterobutyljodid* vom Sdp. 125–127° erhalten.

1,1-Dideuterobutyl-diphenyl-sulfoniumfluoroborat wurde, wie vorher beschrieben, aus $AgBF_4$, Diphenylsulfid und 1,1-Dideuterobutyljodid dargestellt.

b) *Umsetzung von Butyl-diphenyl-sulfoniumtetrafluoroborat mit Tritylnatrium:* In einem Dreihalskolben ließ man unter Rühren und Einleiten von Stickstoff innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. eine Lösung von 21.5 mMol Tritylnatrium in 190 ccm Äther zu einer Suspension von 21.5 mMol Butyl-diphenyl-sulfoniumtetrafluoroborat in Äther tropfen. Die rote Farbe des Tritylnatriums verschwand bei der Zugabe rasch; nachdem alles Tritylnatrium verbraucht war, befand sich nur noch wenig feste Substanz im Äther. Nach 10 Stdn. wurde der Ansatz mit wenig Wasser zersetzt, die Ätherphase abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet.

Die wäßrige Phase gab mit Perchlorsäure keine Fällung.

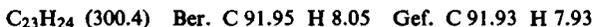
Die Ätherschicht wurde vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in Eisessig gelöst, mit 6 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt und 3 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. Der Eisessig wurde dann i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Petroläther ausgezogen. Es hinterblieben 1.7 g *Diphenylsulfoxyd* vom Schmp. 123–124°. Den Petrolätherauszug chromatographierte man an neutralem Aluminiumoxyd (Woelm) und erhielt 2.2 g *Triphenylmethan* (42% d. Th.) vom Schmp. 91–92°, außerdem ein Öl, das aus alkoholischer Lösung beim Abkühlen und Animpfen mit Kristallen von *1,1,1-Triphenyl-pentan* kristallisierte; der Misch-Schmp. mit einem authent. Vergleichspräparat dieser Substanz ergab keine Depression. Die Ausbeute betrug 1 g (15% d. Th.).

Der aus dem Reaktionskolben austretende Stickstoff wurde durch eine Lösung von Brom in Chloroform geleitet. Nach beendeter Reaktion wurde die Chloroformlösung mit Alkali geschüttelt und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Gaschromatogramm ist das Reaktionsprodukt ein Gemisch von 1,2-Dibrom-n-butan mit wenig 2,3-Dibrom-n-butan. Das Gemisch wurde destilliert; man erhielt dabei 310 mg *1,2-Dibrom-n-butan* vom Sdp. 165° (7% d. Th.). Es enthielt noch wenige Prozente des isomeren 2,3-Dibrom-n-butans.

$C_4H_8Br_2$ (215.9) Ber. C 22.25 H 3.73 Gef. C 22.48 H 3.76

Darstellung von 1.1.1-Triphenyl-pentan: Unter Stickstoff ließ man zu 10 mMol *Butylbromid* in etwa 10 ccm absol. Äther unter Rühren eine Lösung von 10 mMol *Tritylnatrium* in 100 ccm Äther tropfen. Das *Tritylnatrium* wurde sofort entfärbt. Man ließ 3 Stdn. stehen und setzte dann mit Wasser.

In der Ätherschicht war das *1.1.1-Triphenyl-pentan* enthalten, das durch Chromatographie an Aluminiumoxyd und Umkristallisation aus Äthanol gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug 2.5 g (75% d. Th.). Die reine Substanz schmolz bei 61–61.5°.



c) *Umsetzung von 1.1-Dideuterobutyl-diphenyl-sulfoniumtetrafluorborat mit Tritylnatrium*: Wie unter b) wurden 15 mMol *1.1-Dideuterobutyl-diphenyl-sulfoniumtetrafluorborat* mit 13.5 mMol *Tritylnatrium* in 150 ccm absol. Äther umgesetzt und aufgearbeitet.

Die wäßrige Phase ergab mit Perchlorsäure keine Fällung.

Aus der Ätherphase isolierte man (nach Oxydation mit Wasserstoffperoxyd) 2.7 g *Diphenylsulfon* (82% d. Th.) und durch Chromatographie 2 g deuteriertes *1.1.1-Triphenyl-pentan*.

Bei der Chromatographie erhielt man außerdem *Triphenylmethan* in einer Rohausbeute von etwa 15 mg (etwa 1% d. Th.). Die Substanz hatte nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol den Schmp. 84–86°; wie das IR-Spektrum zeigte, enthielt das *Triphenylmethan* ungefähr zur Hälfte *Triphenyl-D-methan*.

Darstellung von 7-Hydroxymethyl-norcaran: Die Lösung von 22.2 g *Norcarancarbonsäure-äthylester*¹³⁾ in 50 ccm Äther ließ man unter Rühren und Eiskühlung zu einer Suspension von 2.7 g LiAlH_4 in 80 ccm Äther zutropfen und erhitzte noch zwei Stdn. zum Sieden. Der Äther wurde mit verd. Schwefelsäure geschüttelt und nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert. *7-Hydroxymethyl-norcaran* siedet bei 104°/20 Torr, Ausb. 12.2 g.



Darstellung von 7-Methyl-norcaran: 12 g *7-Hydroxymethyl-norcaran* wurden in der Kälte mit 30 ccm Pyridin und 35 g *p-Toluolsulfochlorid* versetzt. Nach 6stdg. Stehenlassen goß man auf Eiswasser und ließ über Nacht stehen. Die organische Phase wurde in Äther aufgenommen, je zweimal mit 2*n* HCl und 2*n* NaOH geschüttelt und getrocknet. Der Äther wurde i. Vak. abgezogen und der Rückstand in 40 ccm trockenem Äther gelöst. Unter Kühlen wurden zu der Ätherlösung 5 g LiAlH_4 in 50 ccm Äther suspendiert, gegeben. Anschließend kochte man 4 Stdn. unter Rückfluß. Das überschüssige LiAlH_4 wurde hydrolysiert und der Äther fraktioniert destilliert. *7-Methyl-norcaran* siedete bei 134°, Ausb. 2.1 g.



Umsetzung von Triphenylsulfoniumbromid mit Benzyllithium: Die nach K. ZIEGLER und F. DERSCH¹⁴⁾ (Benzylbromid statt Benzylchlorid) dargestellte Benzyllithiumlösung war nach 12tägigem Schütteln 0.33 molar an Benzyllithium. Sie war nicht gelb, sondern dunkelrot gefärbt. Die tiefrote Farbe ist vielleicht auf kolloidal gelöstes Magnesium zurückzuführen.

15 mMol (50 ccm) Benzyllithiumlösung wurden mit 5 mMol *Triphenylsulfoniumbromid* versetzt. Es trat keine spontane Reaktion ein. Erst allmählich hellte sich die Lösung auf, und es bildete sich ein schwarzer Niederschlag, der mit Salzsäure eine Gasentwicklung gab (Mg ?). Die Lösung wurde noch 24 Stdn. geschüttelt (sie war dann gelb) und anschließend carbonisiert. Die Säurefraktion wurde durch Ausschütteln mit 2*n* Na_2CO_3 entfernt.

¹³⁾ F. EBEL, R. BRUNNER und P. MANGELLI, *Helv. chim. Acta* **12**, 19 [1929].

¹⁴⁾ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **64**, 448 [1931].

Aus dem Äther wurde die Fraktion vom Sdp.₁₉ 90–150° untersucht. Sie enthielt nach einer gaschromatographischen Analyse Benzylalkohol und [β -Phenyl-isopropyl]-äthyl-äther¹⁵⁾, nicht aber Benzyläthyläther und [γ -Phenyl-propyl]-äthyl-äther¹⁶⁾. Um den Benzylalkohol zu entfernen, wurde die zu untersuchende Flüssigkeit mit 4 g Phthalsäureanhydrid gemischt und 5 Std. unter Rückfluß auf etwa 115° erhitzt, dann das erkaltete Reaktionsgut mit Äther und wäßriger Kaliumcarbonatlösung geschüttelt, die ätherische Phase abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels destillierte bei 100–103°/23 Torr eine farblose Flüssigkeit über, deren IR-Spektrum identisch mit dem eines Vergleichspräparates von [β -Phenyl-isopropyl]-äthyl-äther war.

C₁₁H₁₆O (164.2) Ber. C 80.44 H 9.83 Gef. C 80.47 H 9.60

Umsetzung von Diphenyl-benzyl-sulfoniumtetrafluoroborat mit Tritylnatrium in Gegenwart von Cyclohexen: Zu einer Aufschlammung von 7.7 mMol Sulfoniumsalz in 10 ccm Cyclohexen und 20 ccm absol. Äther ließ man unter Stickstoff innerhalb weniger Minuten 7.7 mMol Tritylnatrium (77 ccm einer 0.1 *n* äther. Lösung) zutropfen. Die Reaktion war nach kurzer Zeit beendet. Man zersetzte mit Wasser und arbeitete wie üblich auf.

Die Ätherphase enthielt, wie eine gaschromatographische Analyse zeigte, kein Phenyl-norcaran. Man destillierte das Lösungsmittel ab und behandelte den Rückstand mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig. Wieder wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der schmierige Rückstand an Aluminiumoxyd chromatographiert, um das Diphenylsulfon zu entfernen. Der Durchlauf wurde 5 Min. mit 90 ccm Salpetersäure (*d* 1.33) gekocht¹⁷⁾, dann mit Wasser verdünnt und die Festsubstanz abfiltriert. Nach Chromatographie an Aluminiumoxyd erhielt man 1.1 g einer Substanz, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 146° schmolz und mit einem authent. Präparat von 1.1.1.2-Tetraphenyl-äthan gemischt ohne Depression schmolz. Auch das IR-Spektrum war mit dem der Vergleichssubstanz vollkommen identisch.

Umsetzung von Methyl-diphenyl-sulfoniumperchlorat mit Tritylnatrium in Gegenwart von Cyclohexen: Bei Raumtemperatur ließ man unter Stickstoff zu 50 mMol Sulfoniumsalz und 10 ccm Cyclohexen 50 mMol Tritylnatrium (500 ccm einer 0.1 *n* äther. Lösung) tropfen. Die Reaktion setzte sofort unter schwacher Erwärmung ein und war nach wenigen Minuten beendet. Man zersetzte mit Wasser und filtrierte 600 mg eines grauen gummiartigen Niederschlags ab.

Die Ätherphase wurde nach Abziehen des Lösungsmittels zunächst in Eisessig mit Wasserstoffperoxyd behandelt. Dabei erhielt man nach Entfernen des Eisessigs und Extraktion des Rückstandes mit Petroläther 10.1 g Diphenylsulfon (97% d. Th.) vom Schmp. 121–122° (Mischprobe). Der Inhalt des Petrolätherauszuges wurde dann 5 Min. mit siedender Salpetersäure (*d* 1.33) behandelt, anschließend Wasser zugegeben und mit Äther extrahiert. Das Triphenylmethan wurde unter diesen Bedingungen vollständig in Triphenylcarbinol übergeführt, während Triphenyläthan nicht angegriffen wird. Der Ätherextrakt wurde mit Petroläther ausgezogen, wobei die Hauptmenge (7.9 g) des Triphenylcarbinols ungelöst blieb. Der gelöste Anteil wurde an Aluminiumoxyd chromatographiert und dabei noch 500 mg Triphenylcarbinol und 180 mg Triphenyläthan (2% d. Th.) vom Schmp. 91–92° erhalten (Mischprobe). Die Gesamtausbeute an Triphenylcarbinol betrug 65% d. Th.

¹⁵⁾ Dargestellt nach H. PHILLIPS, J. chem. Soc. [London] **123**, 17, 26 [1923]. Der dazu erforderliche β -Phenyl-isopropylalkohol wurde durch Reduktion von Phenylaceton mit Lithiumaluminiumhydrid gewonnen (Ausb. 68% d. Th.). Vgl. K. v. AUWERS und O. JORDAN, Biochem. Z. **144**, 41 [1924].

¹⁶⁾ Dargestellt analog dem [β -Phenyl-isopropyl]-äthyl-äther aus Hydrozimtalkohol und Äthyljodid; vgl. auch L. J. ANDREWS und R. M. KEEFER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4500 [1952].

¹⁷⁾ Unter diesen Bedingungen wird 1.1.1.2-Tetraphenyl-äthan nicht angegriffen.

*Umsetzung von Diphenyl-*i*-butyl-sulfoniumtetrafluorborat mit Tritylnatrium:* Zu einer Suspension von 40 mMol Diphenyl-*i*-butyl-sulfoniumtetrafluorborat in 30 ccm Di-n-amyläther wurden unter Rühren bei 50° 40 mMol Tritylnatrium in 150 ccm Di-n-amyläther getropft. Gleichzeitig wurde durch den Kolben ein langsamer Stickstoffstrom geleitet, um die bei der Reaktion entstehenden Gase fortzuführen. Die austretenden Gase wurden in eine mit festem CO₂ gekühlte Falle, die 10 ccm Methylcyclohexan enthielt, geleitet. Das Zutropfen des Tritylnatriums dauerte etwa 2 Std.

Die in der Kühlfalle angesammelten Reaktionsprodukte wurden an einer 7 m langen Silikonfett/Na-Capronat/Sterchamol-Säule gaschromatographisch analysiert. Isobutylen und Methylcyclopropan wurden durch Vergleich mit authent. Präparaten identifiziert. Die Gesamtausbeute betrug etwa 35% d. Th. Das Verhältnis war etwa Isobutylen: Methylcyclopropan = 3:1.

JOACHIM GOERDELER und HERMANN W. POHLAND

Über Isothiazole, I

Darstellung und Oxydation einiger β -Amino-thiocrotonamide¹⁾

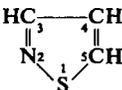
Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 2. Mai 1961)

Einige neue β -Amino-thiocrotonamide wurden durch Schwefelwasserstoff-Anlagerung an β -Aminonitrile sowie durch Addition von Acylsenfölen an β -Aminocrotonester erhalten. Die Oxydation dieser und schon bekannter entsprechender Verbindungen ergab substituierte 5-Amino-isothiazole.

Es ist eine bemerkenswerte Tatsache, daß einige heterocyclische Systeme zuerst als zweikernige Benzoverbindungen erhalten worden sind. Hierfür ist offenbar die gute Zugänglichkeit geeigneter *o*-Derivate des Benzols verantwortlich; auch können Stabilitäts- und Isolierungseigenheiten für diesen Primat eine Rolle spielen.

Zu diesen Systemen gehört das Isothiazol



Sowohl 1.2-Benzo-isothiazol²⁾ als auch 2.1-Benzo-isothiazol³⁾ wurden schon vor längerer Zeit beschrieben. Die einkernige Grundverbindung haben erst vor wenigen Jahren A. ADAMS und R. SLACK⁴⁾ dargestellt. Ihr Weg folgte — zunächst — der historischen Linie: Durch oxydativen Abbau des bekannten 5-Amino-1.2-benzisothiazols⁵⁾ gelangten sie zur Isothiazol-dicarbonsäure-(4.5), die dann über eine Reihe von Zwischenverbindungen in das Isothiazol selbst umgewandelt wurde.

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. H. POHLAND, Univ. Bonn 1960; vorläufige Mitteil.: J. GOERDELER und H. POHLAND, *Angew. Chem.* **72**, 77 [1960].

²⁾ R. STOLLÉ und Mitarbb., *Angew. Chem.* **36**, 159 [1923]; *Ber. dtsch. chem. Ges.* **58**, 2095 [1925].

³⁾ S. GABRIEL und Mitarbb., *Ber. dtsch. chem. Ges.* **28**, 1025 [1895]; **29**, 160 [1896].

⁴⁾ *Chem. and Ind.* **1956**, 1232.

⁵⁾ K. FRIES und G. BROTHUHN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **56**, 1630 [1923].