

VOLKER FRANZEN und HANS-ERHARD DRIESEN

Umsetzung von Sulfonium-Yliden mit polaren Doppelbindungen *)

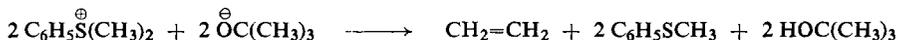
Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

(Eingegangen am 13. Februar 1963)

Dimethyl-phenyl- und Trimethyl-sulfoniumsalze setzen sich in wasserfreiem Dimethylsulfoxyd in Gegenwart starker Basen zu Äthylen und Thioäther um. Die Äthylenbildung erfolgt über ein intermediär auftretendes Ylid. Dieses kann mit Carbonylverbindungen zu endständigen Epoxyden, mit polaren Kohlenstoff-doppelbindungen zu Cyclopropanderivaten und mit einigen Schiffischen Basen zu Aziridinen reagieren. Die Ausbeuten dieser Methylenierungsreaktionen sind in allen Fällen recht gut.

Frühere Untersuchungen¹⁾ hatten ergeben, daß Sulfoniumsalze in wasserfreiem Dimethylsulfoxyd bei Anwesenheit von Basen leicht eine Hofmann-Eliminierung eingehen. Die Umsetzung eines Sulfoniumsalzes, wie Dimethyl-phenyl-sulfoniumperchlorat, bei dem eine Hofmann-Eliminierung formal nicht möglich ist, mit Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxyd zeigte einen eigenartigen Reaktionsverlauf: neben Methylphenylsulfid entstand eine beträchtliche Menge Äthylen sowie wenig Isobutylene. Das gleiche Sulfoniumsalz ergab, mit Butyllithium in Äther umgesetzt, je nach den Reaktionsbedingungen entweder Phenylmethylsulfid und Polymethylen, oder bei Butyllithium-Überschuß ein durch Butyllithium stabilisiertes Methylphenylsulfonium-methylid.

Es wurde vermutet, daß die Äthylenbildung über das Methylphenylsulfonium-methylid verläuft, das, infolge der starken Solvation durch Dimethylsulfoxyd²⁾, in diesem Lösungsmittel (im Gegensatz zum Äther) nicht in Form von Assoziaten oder Komplexen vorliegt. Wir haben die Äthylenbildung aus dem Dimethyl-phenyl-sulfoniumperchlorat bei der Umsetzung mit Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxyd jetzt genauer untersucht. Neben den erwähnten Reaktionsprodukten erhält man noch Methyl-tert.-butyl-äther und sehr wenig Benzol. Nach der stöchiometrischen Untersuchung setzen sich zwei Moll. Sulfoniumsalz zu einem Mol. Äthylen und zwei Moll. Methylphenylsulfid um.



Äthylenausbeute sowie die Geschwindigkeit, mit der das Äthylen frei wird, sind stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. Läßt man zu einem Überschuß Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxyd mit einer bestimmten Geschwindigkeit eine Lösung von Dimethyl-phenyl-sulfoniumperchlorat im gleichen Lösungsmittel

*) Vorläufige Mitteilung: Tetrahedron Letters [London] **1962**, 661. Die gleiche Reaktion wurde inzwischen auch von E. J. COREY und M. CHAYKOVSKY, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3782 [1962], kurz beschrieben.

¹⁾ V. FRANZEN, H.-I. JOSCHEK und CH. MERTZ, Liebigs Ann. Chem. **654**, 82 [1962].

²⁾ H. L. SCHLÄFER und W. SCHAFFERNICHT, Angew. Chem. **72**, 618 [1960].

trophen, so ist die Gasentwicklung zunächst nur ganz gering. Nachdem bereits etwa die Hälfte der berechneten Menge Sulfoniumsalz zugetropft ist, haben sich gewöhnlich erst weniger als 25% des Endvolumens an Äthylen gebildet. Hierbei ist schon berücksichtigt, daß durch Kalium-tert.-butylat die Löslichkeit des Äthylens in Dimethylsulfoxyd erhöht wird (s. exp. Teil). Die Gasentwicklung steigert sich merklich, wenn die zweite Hälfte der Sulfoniumsalzlösung zugetropft wird (I in Abbild. 1). Steigt der Überschuß an Kalium-tert.-butylat von 1 auf 2.5 Mole pro Mol Sulfoniumsalz, so verringert sich die Äthylenausbeute, gleichzeitig steigt die Ausbeute an Methyl-tert.-butyl-äther von 20 auf 30% d. Th. Äthylenbildung und Alkylierung des tert.-Butylatanions durch das Sulfoniumsalz müssen demnach zwei konkurrierende Reaktionen sein.

Verfährt man umgekehrt wie oben, indem man die Kalium-tert.-butylatlösung zum Sulfoniumsalz tropfen läßt (wobei die Geschwindigkeit in beiden Fällen die gleiche ist), so ist die Äthylenmenge jeweils der zugesetzten Basenmenge proportional, d. h., die Äthylenbildung setzt schon gleich zu Beginn der Umsetzung ein (II in Abbild. 1). Die Äthylenausbeute beträgt über 90% d. Th., während die Alkylierung nur 4% ausmacht.

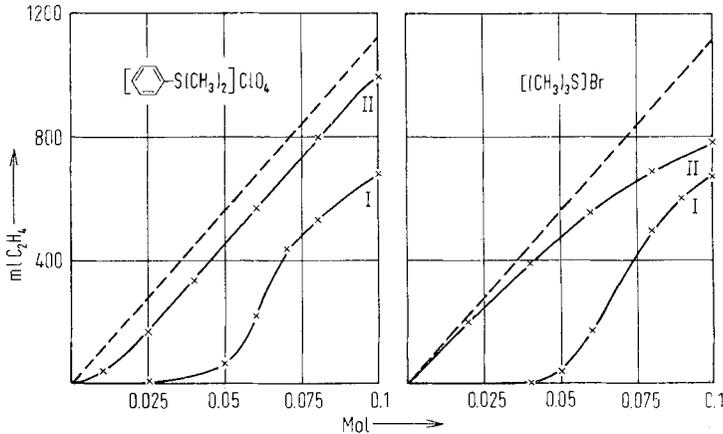


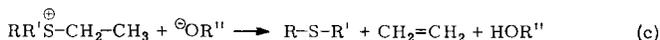
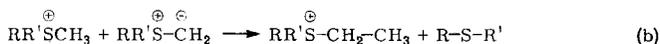
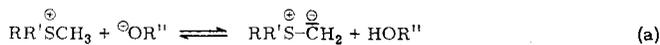
Abbildung 1. Umsetzung von Dimethyl-phenyl-sulfoniumperchlorat mit Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxyd. Äthylenmenge in Abhängigkeit von der zugesetzten Basenmenge, jeweils 0.105 Mol Sulfoniumsalz. Um die Löslichkeit des Äthylens in Dimethylsulfoxyd zu eliminieren, wurde dieses zuvor mit Äthylen gesättigt, ferner wurden die Messungen in einer Äthylenatmosphäre vorgenommen. I Sulfoniumsalz zur Basenlösung (0.1 Mol) getropft, II Base zur Sulfoniumsalzlösung (0.1 Mol) getropft

Abbildung 2. Umsetzung von Trimethylsulfoniumbromid mit Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxyd. Äthylenmenge in Abhängigkeit von der zugesetzten Basenmenge, jeweils 0.1 Mol Sulfoniumsalz. I Sulfoniumsalzlösung zur Basenlösung (0.1 Mol) getropft, II Basenlösung zur Sulfoniumsalzlösung (0.1 Mol) getropft

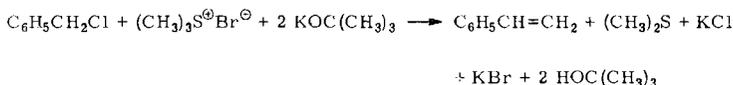
Die gleichen Ergebnisse liefert die Umsetzung von Trimethylsulfoniumbromid mit Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxyd. Auch hier ist die Äthylenausbeute davon abhängig, ob man das Sulfoniumsalz zur Base tropfen läßt, oder ob man umgekehrt verfährt (Abbildung 2, I bzw. II). Die Äthylenbildung ist also eine ganz allgemeine Reaktion von Methyl-sulfoniumsalzen, bei denen eine normale Hofmann-Eliminierung nicht möglich ist.

Der erste Schritt der zur Äthylenbildung führenden Reaktion besteht ohne Zweifel in der Abspaltung eines Protons aus einer Methylgruppe des Sulfoniumsalzes durch die Base. (a). Für die Folgereaktion ergeben sich als Möglichkeiten ein Zerfall des Ylids in Thioäther und Methylen³⁾, das zu Äthylen dimerisieren könnte, oder eine bimolekulare Reaktion zweier Ylidmolekeln. Zwei Gründe sprechen gegen die erste Möglichkeit: erstens die Tatsache, daß die Äthylenbildung davon abhängt, ob man die Base zum Sulfoniumsalz oder dieses zur Base gibt (bei einem monomolekularen Zerfall des Ylids sollte dies gleichgültig sein); und zweitens der Befund, daß keine Hinweise für die typischen Reaktionen des Methylen, Einschlebung in C—H-Bindungen oder Additionen an unpolare Doppelbindungen, gefunden wurden. Bei einer Reaktion, in der sich zwei Ylidmolekeln miteinander zu zwei Molekeln Thioäther und einer Molekel Äthylen umsetzen, sollte beim Eintragen des Sulfoniumsalzes in die Kalium-tert.-butylatlösung die Äthylenbildung gleich zu Beginn der Reaktion einsetzen, das Gegenteil wird aber experimentell festgestellt.

Die einfachste Deutung, die mit allen experimentellen Befunden übereinstimmt, ist die folgende. Das durch Protonabspaltung entstehende Ylid wird von einem Sulfoniumkation zu einem Äthylsulfoniumkation methyliert (b). Dieses nun unterliegt unter den Reaktionsbedingungen der Hofmann-Eliminierung (c).



Ein direkter Beweis dieses Reaktionsablaufes durch Isolierung oder Nachweis des intermediär auftretenden Äthylsulfoniumsalzes scheint wegen dessen geringer Konzentration wenig aussichtsreich. Der entscheidende Schritt ist die Alkylierung des Sulfoniumylids. Alkylierungen von Carbanionen durch Sulfoniumsalze sind bekannt⁴⁾. Anstelle des Sulfoniumsalzes sollte aber auch ein anderes Alkylierungsmittel, etwa Benzylchlorid, in der Lage sein, das Ylid zu einem Sulfoniumkation zu alkylieren; dieses muß bei der Hofmann-Eliminierung dann Styrol ergeben. In der Tat konnten wir durch Umsetzung von Trimethylsulfoniumbromid, Kalium-tert.-butylat und Benzylchlorid in Dimethylsulfoxyd bei Raumtemperatur Styrol erhalten.



Neben Äthylen war bei einer Anzahl von Umsetzungen auch Isobutylen in dem bei der Reaktion entweichenden Gas nachweisbar. Die Ausbeute an Isobutylen sinkt mit wachsendem Überschuß an Kalium-tert.-butylat beträchtlich ab, was aber wohl auf die erhöhte Löslichkeit zurückgeführt werden kann. Verwendet man Dimethylsulfoxyd, das nur über Calciumsulfat getrocknet wurde und nicht noch anschließend mit Molekularsieben, so bildet sich

³⁾ Vgl. V. FRANZEN, H. J. SCHMIDT und CH. MERTZ, Chem. Ber. **94**, 2942 [1961].

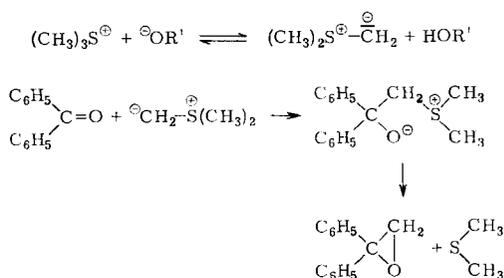
⁴⁾ H. CARDWELL, J. chem. Soc. [London] **1949**, 715.

Äthylen in der üblichen Weise, während kein Isobutylen mehr auftritt. Die Isobutylenbildung ist also nicht mit der Äthylenentwicklung direkt gekoppelt. Die Versuchsergebnisse deuten darauf hin, daß das Isobutylen durch die dehydratisierende Wirkung des Dimethylsulfoxyds⁵⁾ aus tert.-Butanol entsteht.

Durch die bisherigen Versuche ist die Existenz und hohe Reaktionsfähigkeit von Sulfonium-methyliden in Dimethylsulfoxyd nachgewiesen. Es liegt natürlich nahe, die Reaktionsfähigkeit der Sulfonium-methylide auch für andere Umsetzungen auszunutzen. Aufgrund ihres Zwitterionen-Charakters war eine Reaktion mit polaren Doppelbindungen vorauszusehen. Zunächst wurden Umsetzungen von Sulfonium-methyliden mit Carbonylverbindungen untersucht.

W. A. JOHNSON und R. B. LA COUNT⁶⁾ haben das 9-Dimethylsulfonium-fluorenylid mit *p*-Nitro-benzaldehyd umgesetzt; eines der isolierten Reaktionsprodukte, das *p*-Nitrobenzal-fluorenoxyd entspricht formal der Addition des Ylids an die Carbonylgruppe unter gleichzeitiger Abspaltung von Dimethylsulfid. Der Addition des Ylids muß eine intramolekulare Substitution gefolgt sein. Läßt man zu einer Lösung von 0.10 Mol Benzophenon und 0.14 Mol Trimethylsulfoniumbromid in 60 ccm wasserfreiem Dimethylsulfoxyd 0.12 Mol Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxyd tropfen, so beobachtet man, daß die Äthylenentwicklung unterbleibt; es entsteht lediglich eine geringe Menge Isobutylen. Gibt man, kurz nachdem alle Base zugetropft ist, Wasser zum Reaktionsansatz, so scheidet sich 1.1-Diphenyl-äthylenoxyd aus. Methyl-tert.-butyl-äther wird fast nicht gebildet. Die Umsetzung vollzieht sich schon bei Raumtemperatur sehr rasch.

Das gleiche Reaktionsprodukt erhält man auch bei der Umsetzung von Benzophenon mit Dimethyl-phenyl-sulfoniumperchlorat und Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxyd. Die Isolierung des 1.1-Diphenyl-äthylenoxyds wird hier allerdings durch das gleichzeitig entstehende Methylphenylsulfid erschwert. Die Entstehung des Epoxyds läßt sich durch folgenden Reaktionsablauf erklären:



Das Sulfonium-methylid wird vom Benzophenon unter Bildung eines Zwitterions abgefangen, aus dem durch intramolekulare Alkylierung ein Epoxydring und Dimethylsulfid entsteht. Die Tatsache, daß die Äthylenbildung in Gegenwart des Abfangsreagens für das Ylid unterbleibt, ist ein Zeichen dafür, daß das Ylid an der Äthylenbildung direkt beteiligt ist.

⁵⁾ V. I. TRAYNELLIS und W. L. HERGENROTHER, J. org. Chemistry, **27**, 2377 [1962].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **83**, 417 [1961].

Entsprechend dem mit Benzophenon beschriebenen Versuch wurde eine Reihe von Carbonylverbindungen mit Trimethylsulfoniumbromid und einer Base in Dimethylsulfoxyd umgesetzt. Die Ergebnisse bietet die Tabelle.

Methylenierung von Carbonylverbindungen mit Trimethylsulfonium-methylid.
Base: a = Kalium-tert.-butylat; b = NaH; c = NaNH₂

Ausgangsprodukt	Reaktionsprodukt	Base	Ausb. % d. Th.
Aceton	1.1-Dimethyl-äthylenoxyd	a	50
Methyläthylketon	1-Methyl-1-äthyl-äthylenoxyd	a	39
Methylbutylketon	1-Methyl-1-butyl-äthylenoxyd	a	60
Methyl-n-amyl-keton	1-Methyl-1-amyl-äthylenoxyd	a	70
Methyl-isopropyl-keton	1-Methyl-1-isopropyl-äthylenoxyd	a	40
Diäthylketon	1.1-Diäthyl-äthylenoxyd	a	43
Methyl-isopropenyl-keton	—		
1-Methoxy-butanon-(3)	—		
Benzaldehyd	Phenyläthylenoxyd	b	65
Benzophenon	1.1-Diphenyl-äthylenoxyd	b	84
3-Methyl-cyclohexanon	5-Methyl-1-oxa-spiro[2.5]octan	a	69
Cycloheptanon	1-Oxa-spiro[2.6]nonan	a	59
Cyclooctanon	1-Oxa-spiro[2.7]decan	a	53
Cyclononanon	1-Oxa-spiro[2.8]undecan	a	73
Cyclodecanon	1-Oxa-spiro[2.9]dodecan	a	87
Anisaldehyd	p-Methoxy-styroloxyd	c	58
Furfurol	Furfuryläthylenoxyd	a	25
Zimtaldehyd	4-Phenyl-butadien-1-oxyd	a	40
Isobutyraldehyd	Isopropyläthylenoxyd	a	30
Cyclohexanon	1-Oxa-spiro[2.5]octan	a	74

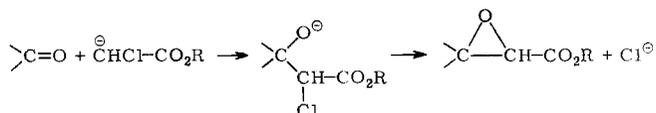
Die Ausbeuten beziehen sich auf das reine Produkt, sie werden sich in zahlreichen Fällen sicherlich noch verbessern lassen. Wie die Ergebnisse zeigen, kann man Ketone glatt in Äthylenoxydderivate überführen. Eine Verzweigung neben der Carbonylgruppe scheint die Reaktion zu behindern. Einige der Epoxyde lagern sich bei der Destillation leicht in die isomeren Aldehyde um. Teilweise geschieht dies auch während der Gaschromatographie. Bei Aldehyden sind die Ausbeuten infolge von Nebenreaktionen niedriger als bei den Ketonen. Beim Benzaldehyd tritt z. B. beim Versetzen mit Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxyd Cannizzaro-Reaktion ein. Versetzt man Benzaldehyd mit einer Lösung von Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxyd, so färbt die Lösung sich zunächst rot, später grün. Beim Schütteln mit Luft verschwindet die Farbe, kehrt aber nach einiger Zeit wieder.

Die Verwendung anderer Basen und Lösungsmittel wurde nur qualitativ untersucht. Anstelle von Dimethylsulfoxyd kann auch Dimethylformamid als Lösungsmittel eingesetzt werden. In Abwesenheit von Carbonylverbindungen bildet sich in diesem Lösungsmittel ebenfalls Äthylen. In einigen Fällen bringt Dimethylformamid Vorteile, nämlich dort, wo die Umsetzung bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden soll. Die Reaktion mit der Carbonylverbindung, der Versuch wurde an

Methyl-n-amyln-eton durchgeführt, erfolgt noch bei -60° , doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich niedriger, daneben entwickelt sich jetzt Äthylen.

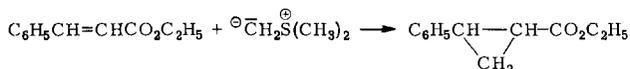
Als Basen wurden neben Kalium-tert.-butylat und Natriumhydrid noch Natrium-methylat, -äthylat und -isopropylat eingesetzt. Da diese Basen schlechter löslich sind, bringen sie keinen Vorteil. Versuche mit anderen schwachen Basen wie Kaliumphenolat, Kalium-tetramethoxyborat⁷⁾ und Kaliumfluorid⁸⁾ verliefen ergebnislos. Natriumamid hat sich in einigen Fällen recht gut bewährt.

Die Methylenierung von Carbonylverbindungen mit Sulfonium-methyliden ist der Glycidestersynthese nach DARZEN⁹⁾ verwandt. Auch hier addiert sich im ersten Schritt ein Carbanion, dem als zweiter Schritt eine intramolekulare Substitutionsreaktion folgt.



Die Überführung von Carbonylverbindungen in Epoxyde kann auch mit Diazomethan¹⁰⁾ vorgenommen werden. Neben dem Epoxyd bilden sich bei dieser Reaktion allerdings noch homologe Carbonylverbindungen, was bei der Methylenierung mit Sulfonium-methylid bisher in keinem Fall beobachtet wurde.

Dimethylsulfonium-methylid reagiert auch mit polaren Kohlenstoffdoppelbindungen. Zimtsäure-äthylester setzt sich mit Trimethylsulfonium-methylid in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat in 54-proz. Ausbeute zu 2-Phenyl-cyclopropancarbonsäureester um.



Ist die Kohlenstoffdoppelbindung einer Aldehyd- oder Ketofunktion konjugiert, wie z. B. beim Zimtaldehyd oder Benzalacetophenon, so reagiert das Sulfonium-methylid selektiv an der Carbonylgruppe unter Bildung von Epoxyden. Das von E. J. COREY und M. CHAYKOVSKY¹¹⁾ untersuchte Dimethylsulfoxonium-methylid verhält sich umgekehrt.

Weiterhin wurde die Umsetzung des Sulfonium-methylids mit der C=N-Doppelbindung untersucht. Tropft man zu einer Lösung von Benzalanilin und Trimethylsulfoniumbromid in Dimethylsulfoxid langsam eine Kalium-tert.-butylatlösung, so färbt sich die schwach grüne Lösung intensiv rot. Die rote Farbe verschwindet noch anfangs, sobald man das Zutropfen unterbricht. Zuletzt tritt keine Aufhellung mehr ein. Beim Zugeben von Wasser schlägt die Farbe nach Gelb um. Aus der Reaktionslösung läßt sich ein kristallines Produkt isolieren (Schmp. 26°), das nach dem IR-Spektrum mit dem von O. RASCH¹²⁾ beschriebenen Phenyl-äthylen-phenylimin identisch ist. Diese Aziridinsynthese scheint jedoch nicht so allgemein anwendbar wie die Epoxyddarstellung zu sein. Der limitierende Faktor ist in den meisten Fällen

7) H. MEERWEIN und TH. BERSIN, Liebigs Ann. Chem. **476**, 113 [1929].

8) E. LE GOFF, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3975 [1962].

9) B. J. MAGERLEIN, Org. Reactions *V*, S. 413, John Wiley, New York 1949.

10) C. D. GUTSCHE, Org. Reactions *VIII*, S. 365, John Wiley New York 1954.

11) J. Amer. chem. Soc. **84**, 867 [1962].

12) Dissertat. Univ. Jena 1911.

PAGES ARE MISSING FROM 1887-1888

1.1-Diphenyl-äthylenoxyd: Schmp. 58°.

$C_{14}H_{12}O$ (196.2) Ber. C 85.68 H 6.16 Gef. C 85.62 H 6.01

1-Oxa-spiro[2.5]octan: Sdp. 147–148°.

$C_7H_{12}O$ (112.2) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 74.95 H 10.73

1-Oxa-spiro[2.6]nonan: Sdp.₁₄ 61°.

$C_8H_{14}O$ (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.38 H 11.04

1-Oxa-spiro[2.7]decan: Sdp.₂ 59°.

$C_9H_{16}O$ (140.2) Ber. C 77.09 H 11.50 Gef. C 76.88 H 11.27

1-Oxa-spiro[2.4]heptan: Sdp.₃₂ 40–42°.

$C_6H_{10}O$ (98.1) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.97 H 10.43

1-Methyl-1-n-amyli-äthylenoxyd: Sdp. 152°.

$C_8H_{16}O$ (128.2) Ber. C 74.94 H 12.58 Gef. C 75.35 H 11.99

1-Methyl-1-isopropyl-äthylenoxyd: Sdp. 98–100°.

$C_6H_{12}O$ (100.2) Ber. C 71.95 H 12.08 Gef. C 72.24 H 11.71

1.1-Diäthyl-äthylenoxyd: Sdp. 106–107°.

$C_6H_{12}O$ (100.2) Ber. C 71.95 H 12.08 Gef. C 71.45 H 11.58

5-Methyl-1-oxa-spiro[2.5]octan: Sdp.₂₀ 56–58°.

$C_8H_{14}O$ (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.58 H 11.30

4-Phenyl-butadien-1-oxyd: Sdp._{0.001} 55°.

$C_{10}H_{10}O$ (146.2) Ber. C 82.12 H 6.90 Gef. C 82.86 H 6.97

p-Methyl-styrolxyd: Sdp._{0.001} 33–35°.

$C_9H_{10}O$ (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.61 H 7.27

p-Tolyl-glykol: Schmp. 73.5°.

$C_9H_{12}O_2$ (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 71.16 H 7.96

1-Methyl-1-phenyl-äthylenoxyd: Sdp._{0.001} 30°.

$C_8H_{10}O$ (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.80 H 7.38

Cyclooctanon, Cyclononanon und Cyclodecanon wurden uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. E. MÜLLER überlassen. Die beiden letzten Substanzen waren nach seinen Angaben nicht ganz frei von Homologen.

1.2-Diphenyl-aziridin: 22 g *Trimethylsulfoniumbromid* werden zusammen mit 18 g *Benzalanilin* in 80 ccm Dimethylsulfoxyd gelöst. Unter Stickstoff läßt man innerhalb von 30 Min. eine Lösung 14 g *Kalium-tert.-butylat* in 60 ccm Dimethylsulfoxyd zutropfen. Man rührt kräftig und kühlt mit kaltem Wasser. Beim Eintropfen färbt sich die Lösung tief rot. Man rührt noch weitere 30 Min. ohne Kühlung, kühlt sodann mit Eis/Kochsalz und versetzt mit 300 ccm Wasser. Die Lösung wird dreimal mit je 500 ccm Äther ausgezogen und der Äther gut mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat entfernt man den Äther und destilliert den Rückstand. Die Hauptfraktion siedet bei 91–94°/10⁻³ Torr. Im Kühl-schrank erstarrt das Destillat. Es wird auf einem gekühlten Tonteller abgepreßt; unter Argon aus wenig Petroläther (30–40°) umkristallisiert, schmilzt die Substanz bei 26–27°. Farblose, tafelförmige Kristalle.

$C_{14}H_{13}N$ (195.2) Ber. C 86.11 H 6.71 N 7.17 Gef. C 85.96 H 6.46 N 7.31

Das 1,2-Diphenyl-aziridin polymerisiert langsam beim Aufbewahren. An der Luft ist die Polymerisation stark beschleunigt.

1-p-Anisyl-2-phenyl-aziridin wird analog hergestellt. Die Substanz siedet bei 110–113°/10⁻³ Torr und war bisher nicht zur Kristallisation zu bringen. Sie polymerisiert sehr leicht.

C₁₅H₁₅NO (225.2) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 Gef. C 80.59 H 6.24 N 6.12

Phenylcyclopropan-carbonsäure-äthylester: 17.6 g *Zimtsäure-äthylester* werden unter Stickstoff zusammen mit 22 g *Trimethylsulfoniumbromid* in 80 ccm Dimethylsulfoxyd gelöst. Unter Rühren tropft man 14 g *Kalium-tert.-butylat* in 50 ccm Dimethylsulfoxyd hinzu, wobei sich die Lösung rotbraun färbt. Nachdem alles zugetropft ist, läßt man noch 30 Min. stehen und gibt dann unter Kühlung mit Eis/Kochsalz 300 ccm Wasser zu. Man äthert dreimal aus und destilliert nach dem Trocknen. Unter 15 Torr siedet eine einheitliche Fraktion bei 127 bis 130°. n_D^{20} 1.5273.

C₁₂H₁₄O₂ (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.36 H 7.05

Durch Alkali läßt sich der Ester zur *Phenylcyclopropan-carbonsäure* verseifen. Schmp. 105°.

C₁₀H₁₀O₂ (162.2) Ber. C 74.05 H 6.22 Gef. C 74.22 H 6.04

Styrol aus Benzylchlorid und Trimethylsulfoniumbromid: 12.6 g (0.10 Mol) Benzylchlorid werden zusammen mit 22.0 g (0.14 Mol) Trimethylsulfoniumbromid in 70 ccm Dimethylsulfoxyd gelöst. Unter Stickstoff tropft man dann eine Lösung von 33.6 g (0.3 Mol) Kalium-tert.-butylat in 180 ccm Dimethylsulfoxyd zu. Man rührt hierbei und kühlt mit kaltem Wasser. Nachdem alles zugetropft ist (45 Min.), versetzt man die gelb-braune Lösung mit 200 ccm Wasser und äthert aus. Nach dem Trocknen wird fraktioniert destilliert. Die erste Fraktion siedet unter 20 Torr bei 56°: 5.7 g (55% d. Th.) *Styrol*. Anschließend folgen 1.4 g einer höher-siedenden Fraktion, Sdp.₁₄ 85°, nach dem Gaschromatogramm zum allergrößten Teil aus *Benzyl-tert.-butyläther* bestehend.