

Rolf Appel und Jürgen Kohnke

Zur Kenntnis der Alkansulfono-bis(alkylimid)-alkylamide¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 30. August 1971)

■
Eine neue Synthese der Alkansulfono-bis(alkylimid)-alkylamide (**1**) beruht auf der Umsetzung von Mercaptanen mit Gemischen aus primären Aminen und deren Mono-*N*-bromverbindungen. Die Reaktionen der z.Tl. neuen Verbindungen mit Halogenen, Dialkylammoniumchloriden und Benzaldehyd werden untersucht. Alkansulfono-bis(methylimid)-dimethylamide (**5a, b**) reagieren mit Methyljodid zu den am Imid-Stickstoff methylierten Salzen **6a, b**, die mit Natriumhydrid zu den Alkyliden-bis(dimethylamino)-methylimino-sulfuranen **8a, b** deprotoniert werden können. Diese liefern mit Benzylidenacetophenon die Cyclopropane **9a, b**.

On Alkanesulfonobis(alkylimide)alkylamides¹⁾

A new synthesis of alkanesulfonobis(alkylimide)alkylamides (**1**) is achieved in the reaction of mercaptanes with a mixture of primary amines and their corresponding mono-*N*-bromo compounds. The reactions of the partially new compounds with halogenes, dialkylammonium chlorides and benzaldehyde are studied. Alkanesulfonobis(methylimide)dimethylamides (**5a, b**) react with methyl iodide to give the salts **6a, b**, which can be deprotonated with sodium hydride to the alkylidenebis(dimethylamino)(methylimino)sulfuranes **8a, b**. These react with benzylideneacetophenone to yield the corresponding cyclopropane derivatives **9a, b**.

■
Alkansulfono-bis(methylimid)-methylamide (**1**) wurden bisher nach *Laughlin*²⁾ durch Reaktion von Methylchloramin mit Mercaptanen in Gegenwart von überschüssigem Methylamin nach Gleichung (1) erhalten.

Hinderlich für die rasche labormäßige Darstellung dieser neuen Substanzklasse ist allerdings, daß das benötigte Methylchloramin in einem besonderen Gasphasenreaktor³⁾ erzeugt werden muß. Nachdem wir früher^{4,5)} zeigen konnten, daß Alkylbromamine einfach zu handhabende Aminierungsmittel für Schwefelverbindungen sind, haben wir zur Synthese von **1a, b** Methylbromamin an Stelle von Methylchloramin eingesetzt. Dabei wurden beide Verbindungen in guten Ausbeuten erhalten.

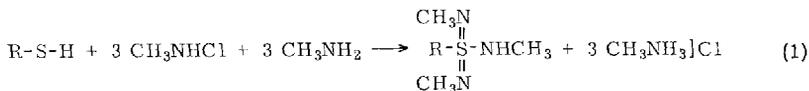
¹⁾ 48. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 47. Mitteil.: R. Appel und K.-W. Eichenhofer, Chem. Ber. **104**, 3859 (1971), vorstehend.

²⁾ R. G. Laughlin, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2651 (1968).

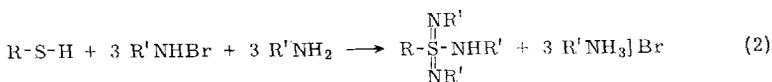
³⁾ R. G. Laughlin, Chemiker-Ztg. **11**, 383 (1968).

⁴⁾ R. Appel und J. Kohnke, Chem. Ber. **103**, 2152 (1970).

⁵⁾ R. Appel und J. Kohnke, Chem. Ber. **104**, 2023 (1971).



1a-d



1e-h

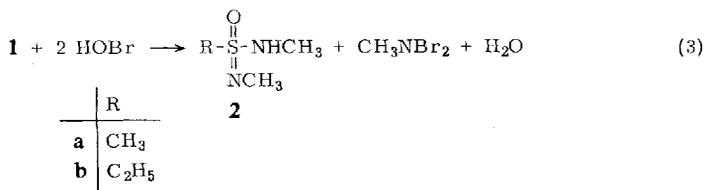
	R		R	R'
1a	CH ₃	1e	CH ₃	C ₂ H ₅
b	C ₂ H ₅	f	CH ₃	n-C ₃ H ₇
c	C ₄ H ₉	g	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
d	C ₁₂ H ₂₅	h	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇

Das neue Verfahren bietet mehrere Vorteile. Der experimentelle Aufwand beschränkt sich auf das Zutropfen von Brom und Mercaptan zu entsprechend berechneten Lösungen von Methylamin, wodurch auch kleine Mengen exakt umgesetzt werden können. Weiterhin ermöglicht unsere Methode nach Gleichung (2) auch die bequeme Darstellung der neuen Alkansulfono-bis(alkylimid)-alkylamide **1e-h**, die im Unterschied zu **1a-d** an den Stickstoffatomen mit höheren Alkylresten substituiert sind.

Ihre Darstellung über im Gasphasenreaktor erzeugtes Äthyl- und n-Propylchloramin dürfte wegen deren hoher Siedepunkte erhebliche Schwierigkeiten machen.

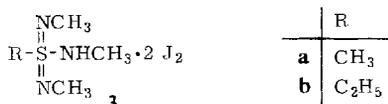
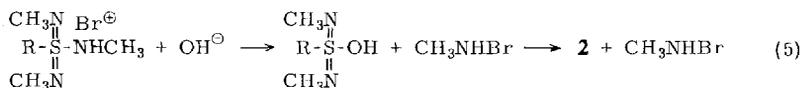
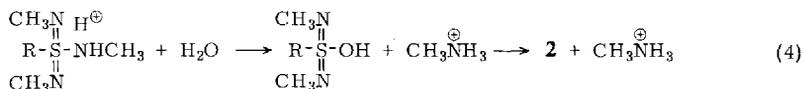
Reaktion der Alkansulfono-bis(methylimid)-methylamide mit Brom und Jod

Bei der Einwirkung von Brom auf wäßrige, mit Kaliumcarbonat gepufferte Lösungen von **1** entstehen keine N-Halogenverbindungen. Statt dessen beobachtet man die Spaltung der SN-Bindung, in deren Folge Alkansulfono-methylimid-methylamide **2** und Dibrommethylamin gebildet werden (Gl. (3)).



Ähnlich wie bei der von Säuren katalysierten Hydrolyse von **1** (gemäß Gl. (4))²⁾ scheint hier durch den Angriff des Brom-Kations am Stickstoff die SN-Bindung so polarisiert zu werden, daß die Einwirkung von Wasser zu **2** und Brommethylamin führt (Gl. (5)). Brommethylamin reagiert dann mit einem weiteren Molekül HOBr zu Dibrommethylamin und Wasser.

Im Gegensatz zu dieser Reaktion beobachtet man bei der Umsetzung von **1** mit Jod keine Spaltung der SN-Bindung. Man erhält die schwarzen, wasserunlöslichen Additionsprodukte **3**.



3a zerfließt kurz nach seiner Isolierung zu einer teerartigen Masse, während **3b** in Form anthrazitfarbener, bei 46–48° schmelzender Kristalle anfällt. (Beim Zerfließen bzw. Schmelzen tritt vermutlich, wie *Böhme* am $(\text{CH}_3)_3\text{NBr}_2$ zeigen konnte⁶⁾, eine Reaktion des Halogens in der organischen Seitenkette des Moleküls ein.) Beide Verbindungen sind in polaren, organischen Lösungsmitteln löslich, dabei spalten sie z. T. Jod ab, das mit Stärke nachgewiesen werden kann. Bei schnellem Abkühlen der Lösungen auf –30° bis –40° erhält man **3a** und **b** zurück.

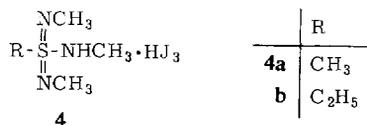
Additionsprodukte von elementarem Halogen sind im allgemeinen nur von *tertiären* Aminen bekannt⁷⁾. Wir vermuten daher, daß die beiden Jodmoleküle in **3** über die Imid-Stickstoffatome gebunden sind. Das Protonenverhältnis im NMR-Spektrum stimmt mit diesem Vorschlag überein. Während bei **1a–d** die Signale der drei *N*-Methylgruppen wegen der großen Beweglichkeit des NH-Protons ein Singulett bilden²⁾, treten im Spektrum von **3** für die *N*-Methylgruppen zwei Singulett im Verhältnis 6 : 3 auf. Als weitere Stütze für unseren Vorschlag dient die Verschiebung des Signals der Imid-Methylprotonen nach tieferem Feld, was für eine geringere Elektronendichte am Imid-Stickstoff im Vergleich zur freien Verbindung **1** spricht.

Auch in wasserfreien, organischen Lösungsmitteln entstehen bei der Umsetzung von **1** mit Brom keine *N*-Halogenverbindungen. Vielmehr konnten wir durch Umsetzung der Reaktionslösung mit Kaliumjodid und anschließende Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat zeigen, daß die Oxydationskraft des Broms, die in Form der *N*-Bromverbindung erhalten bliebe, zum größten Teil verloren geht. Wir nehmen daher an, daß das Brom nicht am Stickstoff, sondern unter Substitution eines Protons in einer organischen Seitenkette des Moleküls reagiert. Der dabei entstehende Bromwasserstoff wird als Hydrobromid von **1** gebunden. Versuche, bei denen diese Reaktion ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt wurde, lassen darauf schließen, daß die Bromierung ausschließlich in einer der *N*-Methylgruppen und nicht in der *S*-Alkylgruppe stattfindet. Im Hydrolysat des Reaktionsgemisches lassen sich größere Mengen Formaldehyd nachweisen, die – ähnlich wie bei den α -Halogen-aminen⁶⁾ – durch Hydrolyse der *N*–CH₂–Br-Gruppierung entstehen dürften.

⁶⁾ H. *Böhme* und W. *Krause*, Chem. Ber. **84**, 179 (1951).

⁷⁾ O. *Hassel*, Angew. Chem. **82**, 821 (1970).

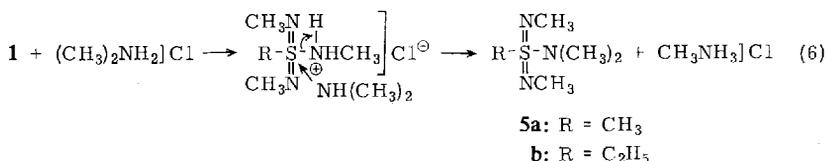
In gleicher Weise reagiert **1** auch mit Jod, wobei der bei der Reaktion entstehende Jodwasserstoff in Form der Trijodide **4** gebunden wird.



4a erhält man als schwarzes Öl, das aus Methylchlorid/Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen in goldbraunen Kristallen anfällt. Diese enthalten pro Mol **4a** ein Mol CCl_4 . **4b** dagegen fällt beim Einengen der Reaktionslösung in schwarzen, scharf schmelzenden Kristallen aus.

Reaktion der Alkansulfono-bis(methylimid)-methylamide mit Alkylammonium-halogeniden

Nach dem Verlauf der säurekatalysierten Hydrolyse (vgl. Gl. (4)) war bei der Einwirkung von Alkylammoniumhalogeniden auf **1** mit einer Umaminierung am Schwefel gemäß Gl. (6) zu rechnen:



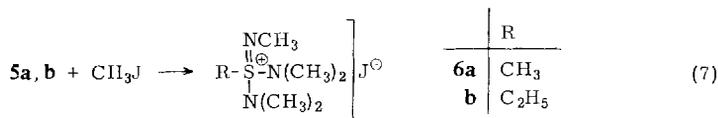
Dabei sollte als Reaktionsprodukt das Alkansulfono-bis(methylimid)-dimethylamid **5** entstehen, das auf anderem Wege durch Umsetzung von **1** mit Natriumhydrid und anschließende Methylierung mit Methyljodid zugänglich ist²⁾.

In einem entsprechenden Versuch haben wir daher eine äquimolare Lösung von **1** mit Dimethylammoniumchlorid in CD_3CN bei 60° ¹H-NMR-spektroskopisch beobachtet. Aus den in konstanten Zeitabschnitten aufgenommenen Spektren geht hervor, daß die Signale von **5** erwartungsgemäß ansteigen, während die von **1** entsprechend kleiner werden. Nach 20 Min. stellt sich ein konstantes Verhältnis von **1** : **5** wie 87 : 13 ein, das sich auch bei höherer Temperatur kaum verändert. Um die Vermutung zu bestätigen, daß es sich hier um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, haben wir in einem völlig analogen Versuch **5** mit Monomethylammoniumchlorid umgesetzt. Tatsächlich konnte die erwartete Rückreaktion beobachtet werden. Die elektronische Integration der Signale zeigte, daß sich das gleiche Verhältnis von **1** : **5** wie 87 : 13 eingestellt hatte.

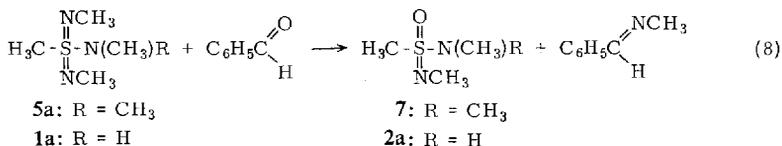
Eine einfache präparative Auswertung dieser Reaktion ist allerdings nicht möglich, da die Trennung der Komponenten **1** und **5** auf Grund ihrer ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften erhebliche Schwierigkeiten bereitet.

Umsetzungen der Alkansulfono-bis(methylimid)-dimethylamide **5** mit Methyljodid und Benzaldehyd

Alkansulfono-bis(methylimid)-dimethylamide **5** reagieren mit Methyljodid unter Alkylierung eines Imid-Stickstoffs zu den Alkyl-bis(dimethylamino)-methylimino-sulfonium(VI)-jodiden **6**:



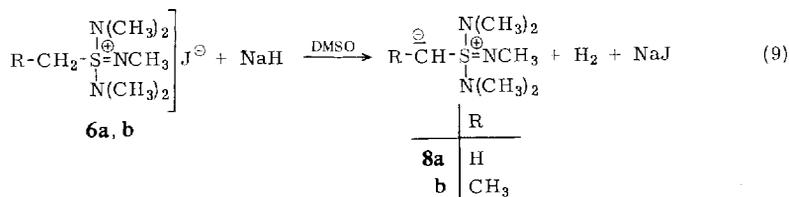
Mit Benzaldehyd reagieren **1a** und **5a** im Sinne einer Wittig-Reaktion unter Sauerstoff-Imid-Austausch, wobei *N*-Methyl-benzaldimin und Methansulfo-methylimid-methylamid (**2a**) bzw. Methansulfo-methylimid-dimethylamid (**7**) gebildet werden:



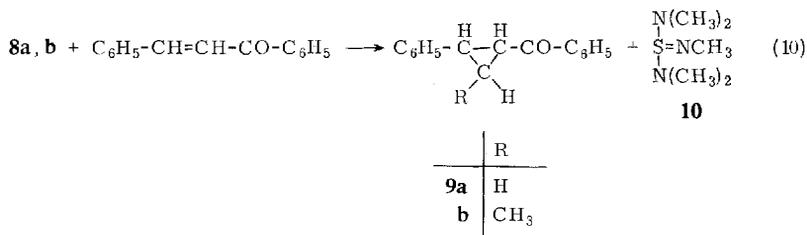
Eine ähnliche Austauschreaktion war zuvor nur bei aliphatischen Schwefeldiimiden⁸⁾ und *N*-Sulfinyl-aminen⁹⁾ sowie bei Phosphiniminen^{10, 11)} beobachtet worden.

Alkyliden-bis(dimethylamino)-methylimino-sulfurane

Beim Behandeln von **6a, b** mit Natriumhydrid in DMSO entweicht 1 Mol Wasserstoff, was für eine Deprotonierung der Salze **6a, b** zu den Schwefel-Yliden **8a, b** spricht.



Beweisen ließ sich der angenommene Reaktionsverlauf durch Zugabe von Benzylidenacetophenon zu der nach Gl. (9) erhaltenen Lösung. Dabei stellten wir eine Übertragung des Alkylidenrestes auf die Doppelbindung zu den Cyclopropanen **9a, b** fest:



⁸⁾ D. H. Clemens, A. J. Bell und J. L. O'Brien, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1491.

⁹⁾ G. Kresze und R. Albrecht, Angew. Chem. **74**, 781 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 595 (1962).

¹⁰⁾ H. Staudinger und J. Mayer, Helv. chim. Acta **2**, 641 (1919).

¹¹⁾ R. Appel und A. Hauss, Z. allg. anorg. Chem. **311**, 296 (1961).

Die Übertragung der Alkyliden-Gruppe auf elektrophil substituierte Olefine ist für Schwefel-Ylide charakteristisch, sie wurde z. B. auch beim Methylen-dimethyl-oxo-sulfuran¹²⁾ und beim Methylen-dimethylamino-phenyl-sulfuran¹³⁾ beschrieben. Das Schwefligsäure-methylimid-bis(dimethylamid) (**10**), eine vermutlich nicht sehr stabile Substanz, konnte bisher nicht isoliert werden. Offen ist auch, ob bei der Reaktion von **8a, b** mit Benzylidenacetophenon neben **9a, b** noch andere Stoffe gebildet werden, da die Ausbeuten an Cyclopropanderivaten nur etwa 45% betragen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen. Methylamin wurde freundlicherweise von der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: Alkansulfono-bis(methylimid)-dimethylamid²⁾ und Benzylidenacetophenon¹⁴⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt. Alle anderen Chemikalien waren Handelsware, die nach gebräuchlichen Verfahren wasserfrei gemacht und vor dem Gebrauch einmal umkristallisiert bzw. jeweils frisch destilliert (Jod: sublimiert) wurden.

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät der Fa. Büchi, Flaviil/Schweiz, bestimmt; sie sind nicht korrigiert. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-A-60-Spektrometer gegen TMS als internen Standard aufgenommen.

Alkansulfono-bis(alkylimid)-alkylamide (1a, b, e–h): In einem mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer versehenen Dreihalskolben legt man 3 Mol *Amin* in 270 ccm CHCl₃ vor. Unter kräftigem Rühren fügt man bei –35° tropfenweise 1 Mol *Brom* in 130 ccm CHCl₃ zu, erwärmt anschließend auf 0° und versetzt unter weiterem kräftigem Rühren mit 0.3 Mol *Mercaptan* in 130 ccm CHCl₃. Dabei soll die Temp. nicht über 5° ansteigen. Bei allen Handhabungen ist auf Ausschluß von Feuchtigkeit zu achten. Nach 10stdg. Rühren filtriert man von ausgefallenem Ammoniumbromid ab, dampft im Rotationsverdampfer zur Hälfte ein, filtriert erneut und wäscht mit 50proz. K₂CO₃-Lösung bromidfrei. Nach sorgfältigem Trocknen über Na₂CO₃ und Eindampfen erhält man ein gelbes Öl, das 2 mal mit ca. 150 ccm n-Hexan ausgekocht wird. Das Abziehen des n-Hexans führt zu oft hinreichend sauberen (NMR), öligen Produkten, die durch Hochvakuumdestillation weiter gereinigt werden. (Sollte eine Probe des aus n-Hexan gewonnenen Öls in Diäthyläther nicht vollständig löslich sein, so muß es zusätzlich einmal mit Äther ausgekocht werden.) Man erhält so leicht gelbe, dickflüssige Öle, die in allen gängigen Lösungsmitteln einschließlich Wasser löslich sind. **1a** und **b** wurden durch Vergleich ihrer IR-Spektren mit denen authentischer Proben²⁾ identifiziert.

	% Ausb.	Sdp.°/Torr
1a	53	70/01 ²⁾
b	39	70/01 ²⁾
e	41	70/0.01
f	38	84/0.05
g	31	95/0.05
h	43	85/0.01

¹²⁾ E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1353 (1965).

¹³⁾ C. R. Johnson, M. Haake und C. W. Schroeck, J. Amer. chem. Soc. **92**, 6594 (1970).

¹⁴⁾ Organikum, Org.-Chem. Grundpraktikum, 6. Aufl., S. 440, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967.

Methansulfono-bis(äthylimid)-äthylamid (1e)

$C_7H_{19}N_3S$ (177.3) Ber. C 47.42 H 10.80 N 23.70 S 18.08
 Gef. C 46.76 H 10.86 N 24.87 S 18.08
 Mol.-Gew. 183 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$)

Äthansulfono-bis(äthylimid)-äthylamid (1g)

$C_8H_{21}N_3S$ (191.3) Ber. C 50.03 H 11.06 N 21.95 S 16.70
 Gef. C 49.03 H 11.63 N 21.64 S 16.79
 Mol.-Gew. 196 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$)

1H -NMR ($CDCl_3$): NH τ 4.1, SCH_2 und NCH_2 6.7–7.2 (2 Quadrupletts), $C-CH_3$ 8.8–9.0 (2 Triplets).

Äthansulfono-bis(propylimid)-propylamid (1h)

$C_{11}H_{27}N_3S$ (233.4) Ber. C 56.60 H 11.66 N 18.00 S 13.74
 Gef. C 55.90 H 11.37 N 18.14 S 14.30
 Mol.-Gew. 246 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$)

1H -NMR ($CDCl_3$): NH τ 5.65, SCH_2 und NCH_2 6.7–7.2 (m), $C-CH_2CH_3$ und $C-CH_3$ 8.1–9.2 (m).

1f konnten wir nicht analysenrein erhalten, jedoch lassen die 1H -NMR-Spektren keinen Zweifel an der Existenz dieser Verbindung.

Umsetzung von 1a und b mit Brom in wäßriger Lösung: 1.35 g (10 mMol) **1a** bzw. 1.5 g (10 mMol) **1b** und 2 g K_2CO_3 werden in 400 ccm Wasser gelöst. Unter Eiskühlung tropft man 3.2 g (20 mMol) Br_2 in 50 ccm Methanol zu. Nach beendeter Reaktion wird das in Wasser unlösliche *Dibrommethylamin* mit Hilfe eines Scheidetrichters abgetrennt. Die wäßrige Phase wird im Rotationsverdampfer eingedampft. Den Rückstand nimmt man in 10 ccm Wasser auf, filtriert und setzt soviel K_2CO_3 zu, bis sich **2a** bzw. **b** an der Oberfläche als Öl ansammeln. Ausb. 1.0 g (80%) *Methansulfono-methylimid-methylamid (2a)* bzw. 1.3 g (90%) *Äthansulfono-methylimid-methylamid (2b)*. Beide wurden durch Vergleich ihrer IR-Spektren mit denen authentischer Proben²⁾ identifiziert.

Umsetzung von 1a und b mit Jod in wäßriger Lösung: 0.65 g (5 mMol) **1a** werden in 20 ccm fast gesättigter NaCl-Lösung mit 2.54 g *Jod* in Methanol versetzt. Das schwarze, in Wasser unlösliche Produkt **3a** wird abgefrittet und mit Wasser chloridfrei gewaschen. Man trocknet im Exsikkator bei leichtem Vakuum. Dabei zerfließt **3a** nach kurzer Zeit zu einer teerartigen Masse. Die Identifizierung gelingt durch Bestimmung des Jodwertes mit Thiosulfat vor dem Zerfließen: Man löste 186.5 mg in Eisessig, versetzte mit einer Spatelspitze KJ, verdünnte mit Wasser und titrierte mit $n/10$ Thiosulfatlösung. Verbrauch: 11.70 ccm, entspr. 79.61% J (ber. 78.96).

Analog gewinnt man **3b** aus **1b** und *Jod*. Man erhält eine schwarze, feinkristalline Substanz, Schmp. 46–48°.

$C_5H_{15}J_4N_3S$ (656.9) Ber. C 9.14 H 2.30 J 77.28 N 6.39 S 4.88
 Gef. C 8.11 H 2.32 J 78.86 N 6.04 S 4.73

Umsetzung von 1a und b mit Brom in Methylenchlorid: 1.36 g (10 mMol) **1a** bzw. 1.5 g (10 mMol) **1b** werden in 40 ccm absol. CH_2Cl_2 bei Raumtemp. tropfenweise mit 0.8 g (5 mMol) Br_2 in 40 ccm absol. CH_2Cl_2 versetzt. Nach 1stdg. Rühren werden die *Hydrobromide* von **1a** und **b** mit absol. Äther ausgefällt.

1a · HBr: Farblose Kristalle, Schmp. 55°, hygroskopisch.

$C_4H_{14}N_3S]Br$ (216.2) Ber. C 22.23 H 6.53 Br 36.97 Gef. C 22.04 H 6.74 Br 36.60

1b·HBr: Farblose Kristalle, Schmp. 87°, hygroskopisch.

$C_5H_{16}N_3SjBr$ (230.2) Ber. C 26.09 H 6.62 Br 34.72 Gef. C 26.42 H 6.74 Br 35.27

Das Filtrat dampft man ein und erhält eine braune Masse, die in wenig 2*n* HCl gelöst wird. Nach Auffüllen auf 50 ccm versetzt man in der Hitze mit 1 g *Dimedon*¹⁵⁾ in 100 ccm Wasser. Man erhält 356 mg *Bis(2,6-dioxo-4,4-dimethyl-cyclohexyl)-methan*, Schmp. 182° (Lit.¹⁵⁾; 185°).

Umsetzung von 1a und b mit Jod in Acetonitril: Man tropft bei -20° zu 4.0 g (30 mMol) **1a** bzw. 4.5 g (30 mMol) **1b** in je 30 ccm CH₃CN je 5.1 g (40 mMol) J₂, ebenfalls gelöst in CH₃CN. Anschließend wird bei 20° im Rotationsverdampfer eingedampft. **4a** (schwarzes Öl) nimmt man mit CH₂Cl₂ auf, setzt die gleiche Menge CCl₄ zu und läßt bei -20° kristallisieren: 2.1 g goldbraune Kristalle (26%).

$C_8H_{27}J_3N_6S_2 \cdot CCl_4$ (806.1) Ber. C 13.41 H 3.38 N 10.43 Gef. C 13.62 H 3.59 N 10.54

4b nimmt man in 30 ccm CH₃CN auf und kühlt auf 0°. Man erhält so 4.0 g (60%) schwarze Kristalle, Schmp. 98°.

$C_{10}H_{31}J_3N_6S_2$ (680.3) Ber. C 17.67 H 4.59 J 55.96 N 12.35
Gef. C 17.61 H 4.73 J 56.42 N 12.36

Umsetzung der Alkansulfono-bis(methylimid)-dimethylamide (5a, b) mit Methyljodid: Man gibt unter Rühren zu 0.9 g (6 mMol) **5a**²⁾ bzw. 1 g (6 mMol) **5b**²⁾, gelöst in wenig CH₃CN, 1.4 g (10 mMol) CH₃J. Nach 2stdg. Rühren (die Lösung hat sich inzwischen braun gefärbt) filtriert man von ca. 0.5 g Tetramethylammoniumjodid ab. Beim Zufügen von Äther erhält man 0.90 g **6a** (52%) bzw. 1.0 g **6b** (55%).

6a: Farblose Kristalle aus Äthanol/Äther, Schmp. 94° (Zers.).

$C_6H_{18}N_3SjJ$ (291.2) Ber. C 24.72 H 6.23 J 43.58 N 24.43 S 11.01
Gef. C 24.70 H 6.11 J 43.40 N 24.13 S 10.54

6b: Farblose Kristalle aus Äthanol/Äther, Schmp. 142° (Zers.).

$C_7H_{20}N_3SjJ$ (305.2) Ber. C 27.55 H 6.61 J 41.65 N 13.75 S 10.48
Gef. C 27.24 H 6.19 J 41.80 N 14.06 S 10.41

Umsetzung von 1a und 5a mit Benzaldehyd: 1.36 g (10 mMol) **1a** bzw. 1.5 g (10 mMol) **5a** werden mit 1.1 g (10 mMol) frisch dest. *Benzaldehyd* gemischt und unter Feuchtigkeitsausschluß 60 Min. auf 90° erhitzt. Anschließend trennt man das *N-Methyl-benzaldimin* destillativ ab, Ausb. 0.8 g (ca. 67%); Sdp.₈ 60°, n_D^{20} 1.5510. — ¹H-NMR (CCl₄): NCH₃ τ 6.53 (d), —CH(NMe) 1.76 (Lit.: Sdp.₁₅ 76°¹⁶⁾, n_D^{20} 1.5525¹⁶⁾, NCH₃ τ 6.55, —CH(NMe) 1.76¹⁷⁾).

Das bei der Destillation zurückbleibende **2a** bzw. **7** wird in Wasser gelöst, mit K₂CO₃ ausgesalzen und durch Vergleich der IR-Spektren mit authentischen Proben²⁾ identifiziert.

Nachweis der Alkyliiden-bis(dimethylamino)-methylimino-sulfurane 8a, b durch Umsetzung mit Benzylidenacetophenon: Unter Wasserkühlung und kräftigem Rühren tropft man zu 0.53 g (22 mMol) *Natriumhydrid*, suspendiert in 20 ccm Dimethylsulfoxid, 5.6 g (20 mMol) **6a** bzw. 5.8 g (20 mMol) **6b** in 20 ccm DMSO. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung (die Lösung hat sich inzwischen gelb gefärbt) wird langsam eine Lösung von 4.2 g (20 mMol) *Benzylidenacetophenon* zugesetzt. Man rührt 4 Stdn., destilliert die i.Vak. flüchtigen Bestand-

¹⁵⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. II, S. 450, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1953.

¹⁶⁾ E. M. Cherkasova und S. V. Bogatkov, Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i. Khim. Tekhnol. **5**, 284 (1962), C. A. **57**, 14980c (1962).

¹⁷⁾ D. Y. Curtin, E. J. Grubbs und C. G. McCarty, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2775 (1966).

teile einschließlich des DMSO ab und nimmt den Rückstand in 40 ccm Petroläther auf. Nach mehrmaligem Waschen dieser Lösung mit Wasser wird über Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft und der Rückstand auf eine kurze Säule mit Silicagel gegeben. Nach mehrmaligem Eluieren mit Benzol erhält man, umkristallisierbar aus n-Hexan, 2.1 g **9a** (48%) bzw. 2.0 g **9b** (43%).

1-Phenyl-2-benzoyl-cyclopropan (9a): Farblose Kristalle, Schmp. 46° (Lit.^{12,13}): $45-48^\circ$, $^1\text{H-NMR}$ wie in l. c.¹² beschrieben.

1-Methyl-2-phenyl-3-benzoyl-cyclopropan (9b): Farblose Kristalle, Schmp. 74° .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$ (236.3) Ber. C 86.40 H 7.90

Gef. C 86.15 H 7.06 Mol.-Gew. 219 (kryoskop. in Benzol)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): A_3BCD , $m \tau$ 6.7–9.3, C_6H_5 m 1.8–3.1.

[343/71]