

Synthese und Eigenschaften von Derivaten des 2-Azabutadiens

Horst Böhme* und Axel Ingendoh

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

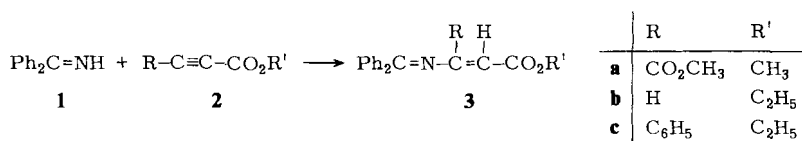
Eingegangen am 6. Juli 1978

Die Addition von Diphenylketimin (1) an durch Alkoxy-carbonylgruppen aktivierte Alkine 2 führt zu Gemischen der *E*- und *Z*-Formen von 1,1-Diphenyl-2-azabutadien-carbonsäureestern 3. – Quartärsalze 5, die durch Methylierung Schiffischer Basen 4 aus Benzaldehyd oder Benzophenon und *N,N*-Dialkyl-1,2-ethandiaminen erhalten werden, liefern durch Hofmann-Abbau *N*-(Phenylmethyl)- und *N*-(Diphenylmethyl)ethenamin (6a bzw. 6d). 6a ist auch durch Dehydrohalogenierung des 2-Chlorethylimins 10, durch Thermolyse des Xanthogensäureesters 12 sowie durch Sulfonat-Eliminierung aus den Sulfonsäureestern 15 zugänglich; seine Umsetzung mit Alkoholen führt zu *N,O*-Acetalen 7, mit Thioalkoholen zu *N,S*-Acetalen 8 und mit Diphenylketimin zum Iminal 9.

Synthesis and Properties of Derivatives of 2-Azabutadiene

The addition of diphenyl ketimine (1) to alkynes 2 which are activated by alkoxy-carbonyl groups leads to mixtures of *E*- and *Z*-isomers of 1,1-diphenyl-2-azabutadienecarboxylic esters 3. The Hofmann degradation of quaternary salts 5 obtained from benzaldehyde or benzophenone and *N,N*-dialkyl-1,2-ethanediamines by subsequent methylation of the Schiff's bases 4, yields *N*-(phenylmethylene)- and *N*-(diphenylmethylene)ethenamine 6a and 6d, respectively. The formation of 6a has further been achieved by dehydrohalogenation of the 2-chloroethylimine 10, by thermolysis of the xanthogenate 12 as well as by sulfonate elimination from the sulfonic esters 15. Reactions of 6a with alcohols lead to *N,O*-acetals 7, with thiols to the *N,S*-acetals 8, and with diphenyl ketimine to the iminal 9.

Diphenylketimin (1) läßt sich ähnlich wie sekundäre Amine an Acetyldicarbonsäure-ester (2a) anlagern¹⁾ unter Bildung eines Gemisches der *E,Z*-isomeren (Diphenylmethylenamino)butendisäureester 3a. Analog reagiert 1 auch mit Estern der Propiol- oder Phenylpropioisäure (2b,c) zu Derivaten der 3-Aminopropensäure 3b und c. Bei

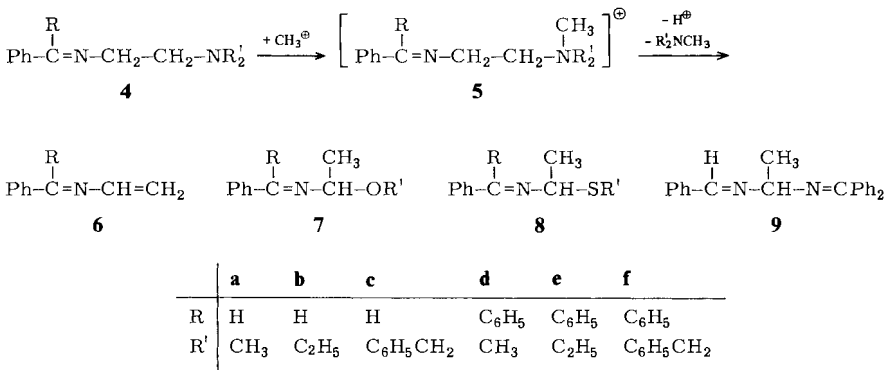


3b ist die Zuordnung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum durch die unterschiedlichen Kopplungskonstanten der vicinalen *cis*- bzw. *trans*-ständigen olefinischen Protonen gegeben. In Analogie dazu wird bei 3a und c das jeweils bei tieferem Feld liegende Signal

dem Vinylproton der *E*-Form zuzuordnen sein. Diese ist stabiler und reichert sich beim Erwärmen oder unter Protonenkatalyse an, doch sind auch noch nach der relativ hohe Temperaturen erfordernden Destillation im Vakuum geringe Anteile des *Z*-Isomers nachzuweisen. Bei **3b** und **c** können nach destillativer Anreicherung die *E*-Formen kristallin abgeschieden werden, bei dem hochviskosen **3a** gelingt dieses jedoch nicht.

Für alkoxy-carbonylfreie Derivate des 2-Azabutadiens, die im Schrifttum auch als Enimine oder *N*-Alkyldenvinylamine bezeichnet werden, gibt es bereits verschiedene Synthesemöglichkeiten, von denen allerdings nur wenige breiter anwendbar sind²⁻⁵⁾. Ein neuer Weg scheint die Einführung einer Doppelbindung in Konjugation zu einer bereits vorhandenen Iminfunktion durch eine Eliminierungsreaktion, beispielsweise eine Hofmann-Spaltung, zu sein. Durch Kondensation von *N,N*-Dialkyl-1,2-ethandiaminen mit Benzophenon erhält man bisher nicht beschriebene Schiffsche Basen wie **4d** und **e**. Erhitzt man die daraus durch Umsetzung mit Methyljodid zugänglichen Quartärsalze **5d** und **e** in ethanol. Lösung mit Silberoxid, so ist in 90proz. Ausbeute *N*-(Diphenylmethyl)ethenamin (**6d**) zu isolieren als im Vakuum destillierbares, viskoses Öl mit für monosubstituierte Olefine typischem ¹H-NMR-Spektrum. Das Proton an C-3 dieses 2-Azabutadiens und die beiden an C-4 koppeln aufgrund der *cis-trans*-Anordnung mit unterschiedlichen Konstanten, wobei die Signale der 4-Protonen durch geminale Koppelung aufgespalten sind.

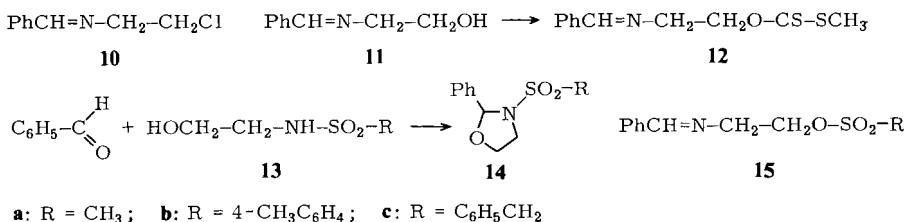
Man kann zur Eliminierung des tertiären Amins anstelle von Silberoxid auch Natrium-methanolat oder Natriumhydrid verwenden. Besonders einfach ist es, in einer Eintopfreaktion zunächst die Schiffsche Base **4** in Methylenchlorid oder Dimethylformamid mit Dimethylsulfat ins Quartärsalz **5** zu überführen und anschließend zur Eliminierung Natriumhydrid zuzugeben. Auf diesem Wege erhält man ausgehend von *N,N*-Dialkyl-*N'*-(phenylmethyl)-1,2-ethandiaminen **4a** und **b**⁶⁾ auch *N*-(Phenylmethyl)ethenamin (**6a**) in 95proz. Ausbeute, dessen ¹H-NMR-Spektrum dem von **6d** gleicht, abgesehen von einer zusätzlichen Aufspaltung des 3-H-Signals durch Allylkopplung mit dem Aldiminproton.



N-(Phenylmethyl)- und *N*-(Diphenylmethyl)ethenamin sind gegen höhere Temperaturen sowie Säurespuren sehr empfindlich. Sie eignen sich zu Iminoalkylierungen und lagern beispielsweise unter Säurekatalyse Alkohole oder Thioalkohole unter Bildung

von *N,O*- und *N,S*-Acetalen **7** bzw. **8** an, eine wertvolle Ergänzung zur Synthese dieser beiden kürzlich ausführlich beschriebenen Verbindungstypen⁷⁾. Analog reagieren auch sekundäre Amine, doch sind die entstehenden *N,N*-Acetale extrem thermolabil. Ihr Nachweis im Rohprodukt ist spektroskopisch zwar zu erbringen, doch stößt die Reindarstellung auf Schwierigkeiten. Stabil ist hingegen das Additionsprodukt **9** von Diphenylketimin (**1**) an *N*-(Phenylmethyl)ethenamin (**6a**), ein unsymmetrisches, vom Acetaldehyd sich ableitendes Iminal mit einer Aldimin- und einer Ketiminfunktion.

Das 2-Azabutadienderivat **6a** ist auch aus anderen Vorstufen zu gewinnen. So kann man die aus Benzaldehyd und 2-Chlorethylamin zugängliche Schiffsche Base **10** mit Natriumhydrid dehydrohalogenieren. In schlechterer Ausbeute gewinnt man **6a** ferner durch Überführung von *N*-(Phenylmethyl)-2-aminoethanol (**11**) in den Xanthogensäureester **12** und dessen Thermolyse. Versucht man die Veresterung von **11** mit *p*-Toluol- oder Methansulfonylchlorid wie üblich in Gegenwart von Pyridin, um anschließend durch Eliminierung von Sulfonat-Ion **6a** darzustellen, so gelingt der erste Schritt nicht. Statt der gesuchten Sulfonsäureester bilden sich Oxazolidinderivate **14**, für deren Konstitution die unabhängige Synthese aus Benzaldehyd und Sulfonsäureamiden **13** beweisend ist. Verwendet man hingegen statt Pyridin Triethylamin als Protonenacceptor, so entstehen aus Methan- und Phenylmethansulfonylchlorid, nicht aber aus *p*-Toluolsulfonylchlorid – also nur wenn die in-situ-Bildung eines Sulfens möglich ist – die Sulfonsäureester **15a** und **c**. Die Eliminierung des Sulfonat-Ions mittels Natriumhydrid in Dimethylformamid führt dann erwartungsgemäß zu **6a**.



Experimenteller Teil

IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät PE 257, ¹H-NMR-Spektren mit Varian-Geräten T 60 und A 60 A (Tetramethylsilan als innerer Standard) aufgenommen.

3-(Diphenylmethylenamino)-2-propensäureester **3**: Zu 20 mmol Alkylcarbonsäureester **2** in 50 ml Methylchlorid tropft man 20 mmol Diphenylketimin (**1**) in 10 ml Methylchlorid. Nach Beendigung der exothermen Reaktion beläßt man noch 1 h bei Raumtemp. oder erwärmt (bei **3b**) noch 3 h unter Rückfluß, engt dann ein und destilliert. Die *Z/E*-Isomerisierung wird durch Säurezusatz beschleunigt. Man kann das Rohprodukt nach Zugabe von 0.2 ml Essigsäure in Kohlenstofftetrachlorid erwärmen und die Umlagerung ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgen, sodann nach Zugabe von überschüss. Triethylamin i. Vak. einengen und mit Ether versetzen. Das sich abscheidende zitronengelbe *E*-Isomer wird aus Ether/Petrolether umkristallisiert. Daten in Tab. 1, 2.

N,N-Dialkyl-*N'*-(phenylmethyl)-1,2-ethandiamine **4a, b**: 20 mmol *N,N*-Dialkyl-1,2-ethandiamin werden mit 20 mmol Benzaldehyd in 100 ml Benzol unter Rückfluß erhitzt, bis die berechnete Menge Wasser am Abscheider übergegangen ist. Anschließend wird eingengt und destilliert.

Zur Gewinnung der Diphenylmethylen-derivate **4d**, **e** fügt man den Ansätzen 12 mmol 4-Toluol-sulfonsäure zu und entfernt diese vor dem Einengen durch Ausschütteln mit verd. Lauge und Wasser. Daten in Tab. 1, 2.

Tab. 1. 2-Azabutadienderivate, deren Ausgangs- und Umsetzungsprodukte

Nr.	Name	% Ausb.	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
					C	H	N	S
3a	2-(Diphenylmethylen-amino)butendisäure-dimethylester	85	185/0.01	C ₁₉ H ₁₇ NO ₄ (323.3)	Ber. 70.57 Gef. 70.66	5.29 5.55	4.33 4.27	
3b	3-(Diphenylmethylen-amino)propensäure-ethylester	95	168/0.2 46 (E-Form)	C ₁₈ H ₁₇ NO ₂ (279.3)	Ber. 77.39 Gef. 77.42	6.13 5.99	5.01 4.97	
3c	3-(Diphenylmethylen-amino)-3-phenyl-propensäure-ethyl-ester	90	210/0.2 107 (E-Form)	C ₂₄ H ₂₁ NO ₂ (355.4)	Ber. 81.10 Gef. 80.92	5.96 5.90	3.94 3.94	
4a	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> -(phenylmethylen)-1,2-ethandiamin	90	65/0.02	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ (176.3)	Ber. 74.95 Gef. 74.93	9.14 9.16	15.90 16.22	
4b	<i>N,N</i> -Diethyl- <i>N'</i> -(phenylmethylen)-1,2-ethandiamin	95	155/12	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ (204.3)	Ber. 76.42 Gef. 76.17	9.86 10.07	13.71 13.12	
4d	<i>N'</i> -(Diphenylmethylen)- <i>N,N</i> -dimethyl-1,2-ethandiamin	75	125/0.1	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ (252.4)	Ber. 80.91 Gef. 80.22	7.99 8.27	11.10 10.96	
4e	<i>N'</i> -(Diphenylmethylen)- <i>N,N</i> -diethyl-1,2-ethandiamin	80	125/0.01	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ (280.4)	Ber. 81.38 Gef. 81.35	8.62 8.58	9.98 9.67	
6a	<i>N</i> -(Phenylmethylen)-ethenamin	95	66/0.8	C ₉ H ₉ N (131.2)	Ber. 82.40 Gef. 82.26	6.91 7.00	10.67 10.39	
6d	<i>N</i> -(Diphenylmethylen)-ethenamin	90	106/0.05	C ₁₅ H ₁₃ N (207.3)	Ber. 86.92 Gef. 86.82	6.32 6.32	6.76 6.98	
7a	1-Methoxy- <i>N</i> -(phenylmethylen)ethanamin	95	65/0.02	C ₁₀ H ₁₃ NO (163.2)	Ber. 73.59 Gef. 73.95	8.02 8.38	8.58 8.41	
7b	1-Ethoxy- <i>N</i> -(phenylmethylen)ethanamin	85	70/0.2	C ₁₁ H ₁₅ NO (177.2)	Ber. 74.54 Gef. 74.67	8.53 8.57	7.90 8.14	
7d	<i>N</i> -(Diphenylmethylen)-1-methoxyethanamin	85	68	C ₁₆ H ₁₇ NO (239.3)	Ber. 80.30 Gef. 80.21	7.16 7.22	5.85 5.99	
8b	1-Ethylthio- <i>N</i> -(phenylmethylen)ethanamin	85	98/0.01	C ₁₁ H ₁₅ NS (193.3)	Ber. 68.34 Gef. 68.37	7.82 7.82	7.24 7.85	16.58 15.97
8c	1-Benzylthio- <i>N</i> -(phenylmethylen)-ethanamin	80	142/0.02	C ₁₆ H ₁₇ NS (255.4)	Ber. 75.25 Gef. 75.67	6.71 7.22	5.48 5.36	12.56 12.36
8e	<i>N</i> -(Diphenylmethylen)-1-(ethylthio)ethanamin	80	132/0.01	C ₁₇ H ₁₉ NS (269.4)	Ber. 75.79 Gef. 75.90	7.11 7.08	5.20 5.05	11.90 11.78
8f	1-Benzylthio- <i>N</i> -(diphenylmethylen)-ethanamin	85	174/0.02	C ₂₂ H ₂₁ NS (331.5)	Ber. 79.72 Gef. 79.77	6.39 6.61	4.23 4.34	9.67 9.45
9	<i>N</i> -(Diphenylmethylen)- <i>N'</i> -(phenylmethylen)-1,1-ethandiamin	80	103	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ (312.4)	Ber. 84.58 Gef. 84.29	6.45 6.53	8.96 9.15	

Tab. 2. IR- und NMR-Daten der in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen

Nr.	IR, cm ⁻¹	¹ H-NMR, τ-Werte
3a	Film: 1710 (C=O), 1635 (C=C)	CCl ₄ : 2.68 (mc, arom. H). – E: 4.15 (s, CH), 5.98 (s, CH ₃), 6.03 (s, CH ₃). – Z: 5.23 (s, CH), 6.28 (s, CH ₃), 6.42 (s, CH ₃)
3b	Film, E-Form: 1680 (C=O), 1635 (C=C)	CDCl ₃ : 2.68 (mc, arom. H), 5.92 (q, CH ₂), 8.78 (t, CH ₃). – E: 2.33 (d, CH, J = 14 Hz), 3.97 (d, CH, J = 14 Hz). – Z: 3.01 (d, CH, J = 9 Hz), 5.00 (d, CH, J = 9 Hz)
3c	KBr, E-Form: 1680 (C=O), 1625 (C=C)	CDCl ₃ : 2.68 (mc, arom. H), 6.03 (q, CH ₂), 8.87 (t, CH ₃). – E: 4.63 (s, CH). – Z: 5.07 (s, CH)
4a	Film: 1640 (C=N)	CCl ₄ : 1.77 (bs, CH), 2.68 (mc, arom. H), 6.35 (t, CH ₂), 7.45 (t, CH ₂), 7.77 (s, CH ₃)
4b	Film: 1640 (C=N)	CCl ₄ : 1.82 (bs, CH), 2.68 (mc, arom. H), 6.37 (t, CH ₂), 7.30 (t, CH ₂), 7.45 (q, CH ₂), 8.98 (t, CH ₃)
4d	Film: 1620 (C=N)	CCl ₄ : 2.68 (mc, arom. H), 6.58 (t, CH ₂), 7.43 (t, CH ₂), 7.87 (s, CH ₃)
4e	Film: 1620 (C=N)	CCl ₄ : 2.68 (mc, arom. H), 6.60 (t, CH ₂), 7.28 (t, CH ₂), 7.57 (q, CH ₂), 9.08 (t, CH ₃)
6a	Film: 1602 (C=N)	CDCl ₃ : 1.77 (bs, CH), 2.68 (mc, arom. H), 3.09 (dd, CH), 4.52 (d, CH), 5.00 (d, CH)
6d	Film: 1610 (C=N)	CDCl ₃ : 2.68 (mc, arom. H), 3.10 (dd, CH), 5.37 (d, CH), 5.08 (d, CH)
7a	Film: 1640 (C=N), 1110 (C–O)	CCl ₄ : 1.65 (bs, CH), 2.68 (mc, arom. H), 5.30 (dq, CH), 6.72 (s, CH ₃), 8.67 (d, CH ₃)
7b	Film: 1640 (C=N), 1110 (C–O)	CCl ₄ : 1.55 (bs, CH), 2.68 (mc, arom. H), 5.17 (dq, CH), 6.48 (mc, CH ₂), 8.57 (d, CH ₃), 8.77 (t, CH ₃)
7d	KBr: 1620 (C=N), 1090 (C–O)	CDCl ₃ : 2.68 (mc, arom. H), 5.40 (q, CH), 6.70 (s, CH ₃), 8.70 (d, CH ₃)
8b	Film: 1635 (C=N)	CCl ₄ : 1.65 (bs, CH), 2.68 (mc, arom. H), 5.37 (dq, CH), 7.60 (q, CH ₂), 8.47 (d, CH ₃), 8.83 (t, CH ₃)
8c	Film: 1640 (C=N)	CCl ₄ : 1.80 (bs, CH), 2.68 (mc, arom. H), 5.50 (dq, CH), 6.40 (s, CH ₂), 8.50 (d, CH ₃)
8e	Film: 1615 (C=N)	CCl ₄ : 2.68 (mc, arom. H), 5.40 (q, CH), 7.53 (q, CH ₂), 8.53 (d, CH ₃), 8.92 (t, CH ₃)
8f	Film: 1610 (C=N)	CCl ₄ : 2.68 (mc, arom. H), 5.47 (q, CH), 6.27 (s, CH ₂), 8.58 (d, CH ₃)
9	KBr: 1640, 1610 (C=N)	CDCl ₃ : 1.60 (bs, CH), 2.68 (mc, arom. H), 4.97 (dq, CH), 8.53 (d, CH ₃)

Zur Überführung in die Methiodide **5** werden 20 mmol Diamin **4** in 100 ml Acetonitril mit 30 mmol Methyljodid versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die durch Etherzugabe ausgefallten Quartärsalze sind aus Acetonitril/Ether umzukristallisieren.

Hofmann-Eliminierungen

1. 20 mmol **5d** oder **5e** in 100 ml abs. Ethanol werden mit 20 mmol trockenem Silberoxid 3–4 h unter Rückfluß erhitzt. Man engt sodann auf etwa ein Viertel des Volumens ein, versetzt mit 100 ml Ether, wäscht mit Wasser, trocknet über Kaliumcarbonat, engt ein und destilliert. Ausb. 70% *N*-(Diphenylmethyl)ethenamin (**6d**). Setzt man das Phenylmethylenderivat **5a** auf diese Weise um, so erhält man statt **6a** das *N,O*-Acetal **7b**.

2. Zu 20 mmol **4** in 50 ml wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) tropft man 22 mmol Dimethylsulfat, wobei sich der Ansatz auf etwa 50°C erwärmt. Man beläßt bei dieser Temp. noch 20 min, kühlt dann auf 0°C ab und versetzt unter Rühren portionsweise und vorsichtig mit 22 mmol von Paraffin befreitem Natriumhydrid. Man rührt noch 5–7 h bei Raumtemp. und fügt zunächst vorsichtig, dann in größeren Anteilen 200 ml Wasser hinzu. Anschließend wird mit Ether extrahiert, die Auszüge werden mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und eingeengt. Statt DMF kann auch Dichlormethan als Lösungsmittel bei diesen Umsetzungen dienen, das bei Zugabe des Dimethylsulfats zum Sieden kommt.

Da die 2-Azabutadiene **6** temperaturempfindlich sind, erfolgt sowohl das Einengen der Lösungen als auch die Destillation im Vakuum bei möglichst niedriger Temp. eines Luftbades. Daten in Tab. 1, 2.

Iminoalkylierungen mit N-(Phenylmethyl)- und N-(Diphenylmethyl)ethenamin (6a, d): Zur gekühlten Mischung von 20 mmol **6** mit 5–10 ml des absol. Alkohols oder Thioalkohols oder der äquivalenten Menge Diphenylketimin gibt man eine Spur Eisessig und beläßt über Nacht bei Raumtemp. oder im Kühlschrank. Nach Zugabe von etwas Triethylamin versetzt man mit 100 ml Ether, wäscht mit Wasser, trocknet über Kaliumcarbonat, engt ein und destilliert oder kristallisiert aus Ether/Petrolether um. Daten von **7–9** in Tab. 1, 2.

2-Chlor-N-(phenylmethyl)ethanamin (10): 20 mmol 2-Chlorethanamin-hydrochlorid in 10 ml Wasser werden unter Kühlung mit 10proz. Kalilauge neutralisiert, sodann werden 100 ml Benzol und 22 mmol Benzaldehyd zugefügt. Es wird erhitzt, bis alles Wasser am Abscheider übergegangen ist. Die Benzolphase wird vom Kaliumchlorid abgetrennt und eingeengt. Sdp. 90°C/0.8 Torr, Ausb. 3.2 g (94%). – IR (Film): 1640 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 1.82 (bs, CH), 2.68 (mc, arom. H), 6.23 (mc, CH₂).

C₉H₁₀ClN (167.6) Ber. C 64.48 H 6.01 N 8.35 Gef. C 64.35 H 6.03 N 8.28

Zur Dehydrohalogenierung rührt man 20 mmol **10** in 50 ml DMF mit 22 mmol Natriumhydrid 12–15 h bei Raumtemp. und arbeitet wie bei der Hofmann-Eliminierung beschrieben auf. Ausb. 90% **6a**.

Dithiokohlensäure-O-[2-(phenylmethylenamino)ethylester]-S-methylester (12): Zu 20 mmol N-(Phenylmethyl)-2-aminoethanol (**11**) in 100 ml Dichlormethan gibt man portionsweise 22 mmol von Paraffin befreites Natriumhydrid. Wenn die Wasserstoffentwicklung abgeklungen ist, werden unter Rühren langsam 22 mmol Schwefelkohlenstoff in 20 ml Dichlormethan und anschließend 30 mmol Methyljodid zugetropft, wobei die Mischung ins Sieden kommt. Man beläßt über Nacht bei Raumtemp., trennt ausgeschiedenes Natriumjodid ab und engt ein. Sdp. 146°C/0.02 Torr, Ausb. 3.59 g (75%). – IR (Film): 1645 (C=N), 1210 cm⁻¹ (C=S). – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 1.80 (t, CH), 2.68 (mc, arom. H), 5.20 (t, CH₂), 6.10 (t, CH₂), 7.53 (s, CH₃).

C₁₁H₁₃NOS₂ (239.4) Ber. C 55.19 H 5.47 N 5.85 S 26.79

Gef. C 55.94 H 5.61 N 5.50 S 26.24

Die Thermolyse von **12** erfolgt durch Erhitzen im Vakuum unter Rühren in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, der Wasser von 80°C enthält. Innerhalb 2 h gehen 30% **6a** über.

3-(4-Methylphenylsulfonyl)-2-phenyl-1,3-oxazolidin (14b): Zu 20 mmol **11** in 100 ml ethanol-freiem, trockenem Chloroform gibt man unter Rühren 22 mmol Pyridin und anschließend unter Kühlung 22 mmol *p*-Toluolsulfonylchlorid. Man rührt noch 4–5 h, wäscht dann mit Wasser, trocknet über Calciumchlorid, engt ein und kristallisiert den Rückstand aus Acetonitril/Ether um. Schmp. 138°C, Ausb. 3.6 g (60%). – IR (KBr): 1340, 1160 cm⁻¹ (SO₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.60 (mc, arom. H), 3.67 (s, CH), 6.40 (mc, CH₂), 7.55 (s, CH₃).

C₁₆H₁₇NO₃S (303.4) Ber. C 63.34 H 5.64 N 4.61 S 10.56

Gef. C 63.46 H 5.59 N 4.45 S 10.51

Analog gewinnt man ausgehend von Methansulfonylchlorid 3-(Methylsulfonyl)-2-phenyl-1,3-oxazolidin (**14a**). Schmp. 82°C, Ausb. 2.95 g (65%). – IR (KBr): 1330, 1150 cm⁻¹ (SO₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.60 (mc, arom. H), 3.72 (s, CH), 6.17 (mc, CH₂), 7.15 (s, CH₃).

C₁₀H₁₃NO₃S (227.3) Ber. C 52.84 H 5.76 N 6.16 S 14.11
Gef. C 52.76 H 5.81 N 6.00 S 13.97

14b wird auch erhalten durch Erhitzen von 20 mmol *N*-(2-Hydroxyethyl)-*p*-toluolsulfonamid (**13b**) und 22 mmol Benzaldehyd in 100 ml Benzol am Wasserabscheider. Nach beendeter Kondensation wird eingeeengt und der Rückstand aus Acetonitril/Ether umkristallisiert. Ausb. 45 g (74%).

2-(Phenylmethylenamino)ethanol-methansulfonat (**15a**): Zur Lösung von 20 mmol **11** und 22 mmol Triethylamin in 100 ml absol. Benzol tropft man unter Rühren 22 mmol Methansulfonylchlorid in 20 ml Benzol. Man rührt noch 1 h, trennt Triethylammoniumchlorid ab, engt ein und befreit bei 10⁻² Torr von flüchtigen Anteilen. Die Substanz ist nicht unzersetzt destillierbar, oberhalb 80°C tritt Braunfärbung und Zersetzung ein. Ausb. 4.4 g (97%). – IR (Film): 1645 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.80 (bs, CH), 2.68 (mc, arom. H), 5.57 (t, CH₂), 6.20 (dt, CH₂), 7.17 (s, CH₃).

C₁₀H₁₃NO₃S (227.3) Ber. C 52.84 H 5.76 N 6.16 S 14.11
Gef. C 52.80 H 5.90 N 6.12 S 13.85

Analog erhält man ausgehend von 22 mmol Phenylmethansulfonylchlorid 5.46 g (90%) 2-(Phenylmethylenamino)ethanol-phenylmethansulfonat (**15c**). Schmp. 138°C (aus Acetonitril/Ether). – IR (KBr): 1640 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): 1.73 (bs, CH), 2.68 (mc, arom. H), 5.63 (t, CH₂), 5.73 (s, CH₂), 6.23 (dt, CH₂).

C₁₆H₁₇NO₃S (303.4) Ber. C 63.34 H 5.64 N 4.61 S 10.56
Gef. C 63.98 H 5.52 N 4.74 S 10.64

Die Eliminierung des Sulfonatrestes erfolgt durch Versetzen von 20 mmol **15a** in 55 ml DMF mit 22 mmol Natriumhydrid und anschließendes Rühren bei Raumtemp. während 12 h. Aufgearbeitet wird, wie bei der Hofmann-Eliminierung beschrieben. Ausb. 75% **6a**.

Literatur

- ¹⁾ A. de Savignac und A. Lattes, C. R. Acad. Sci., Ser. C **268**, 2325 (1969).
- ²⁾ Th. Kauffmann, E. Köppelmann und H. Berg, Angew. Chem. **82**, 138 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 163 (1970); Th. Kauffmann, H. Berg, E. Köppelmann und D. Kuhlmann, Chem. Ber. **110**, 2659 (1977); Th. Kauffmann, U. Koch, F. Steinseifer und A. Vahrenhorst, Tetrahedron Lett. **1977**, 3341.
- ³⁾ A. Dehnel, J. P. Finet und G. Lavielle, Synthesis **1977**, 474.
- ⁴⁾ K. G. Taylor, B. Venugopalan und M. S. Clark jr., Tetrahedron **34**, 833 (1978).
- ⁵⁾ J.-L. Ripoll, H. Lebrun und A. Thuillier, Tetrahedron Lett. **1978**, 463.
- ⁶⁾ A. R. Surrey, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3105 (1949).
- ⁷⁾ H. Böhme und A. Ingendoh, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 381.

[255/78]