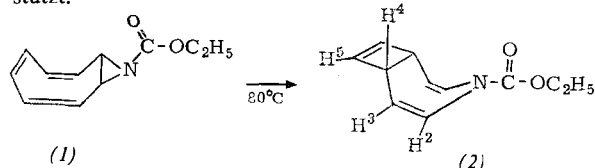


Die Umlagerung von 9-Azabicyclo[6.1.0.]nonatrien in 4-Azabicyclo[5.2.0.]nonatrien

Von Dr. S. Masamune und N. T. Castellucci

Mellon Institute, Pittsburgh, Pa. (USA)

Wir untersuchten die thermische Umlagerung des Adduktes von Äthoxycarbonyl-imen(-nitren) an Cyclooctatetraen. Dieses Addukt (1) entsteht beim Umsatz von N-p-Nitrophenyl-sulfonyl-urethan mit Triäthylamin [1] in Cyclooctatetraen in 35–40 % Ausbeute (10 min bei 0 °C, 135 min bei 25 °C). Das NMR-Spektrum von (1) ähnelt dem des Cyclooctatetraen-epoxyds [2] und zeigt ein Singlett bei $\tau = 6,90$ (2 Allyl-Protonen), ein Multiplett zwischen 3,95 und 4,15 (6 Olefin-Protonen) sowie die Signale einer Äthylgruppe. Die Struktur von (1) wird durch NMR-Spektrum und Elementaranalyse gestützt.



Während Cyclooctatetraen bei 120 °C einige Stunden beständig ist, lagert sich das Addukt (1) bei 80 °C in 30 min in das isomere (2) um [Kp = 65–67 °C/0,07 Torr; $\lambda_{\max} = 228 \text{ m}\mu$ (Isooctan), $\epsilon = 1,23 \cdot 10^4$; $\lambda_{\max} = 5,81$ und $6,02$ (Chloroform)]. Das NMR-Spektrum von (2) zeigt Signale bei $\tau = 6,23$ (H-4) [*], $4,83$ [*], $5,00$ (H-3) [*], $3,77$ (scharfes Singlett, H-5) und $3,08$ [*], $3,25$ (H-2) [*], außerdem Signale einer Äthylgruppe. Auf Grund des Spektrums wird (2) die angegebene Struktur zuerteilt. Die Kopplungskonstanten sind mit den angenommenen sterischen Verhältnissen vereinbar ($J(\text{H-4})-(\text{H-5}) = 0$; $J(\text{H-2})-(\text{H-3}) = 10,5 \text{ Hz}$).

Die Umlagerung von (1) in (2) steht im Gegensatz zum thermischen Verhalten von Cyclooctatetraen [4], seinem Epoxid [3] und seinen Carben-Addukten [5].

Eingegangen am 8. Mai 1964

[Z 740]

[1] W. Lwowski, T. J. Maricich u. T. W. Mattingly, jr., J. Amer. chem. Soc. 85, 1200 (1963). – Wir konnten bei der Bildung des Imens (Nitrens) ein instabiles Zwischenprodukt (Fp = 55 °C) abfangen. Es wurde durch Analyse und Spektren als das Triäthylammoniumsalz des N-p-Nitrophenylsulfonyl-urethans charakterisiert. Es zerfällt sehr leicht in das Imen und in Triäthylammoniumsulfonat.

[2] A. C. Cope, P. T. Moore u. W. R. Moore, J. Amer. chem. Soc. 80, 5505 (1958).

[3] G. Büchi u. E. M. Burgess, J. Amer. chem. Soc. 84, 3104 (1962).

[*] Diese Maxima zeigen Feinstruktur.

[4] R. Huisgen u. F. Mietzsch, Angew. Chem. 76, 36 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 83 (1964).

[5] T. J. Katz u. P. J. Garratt, J. Amer. chem. Soc. 85, 2852 (1963); K. F. Bangert u. V. Boekelheide, ibid. 86, 905 (1964); E. Vogel, Angew. Chem. 74, 829 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 1 (1963); E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673.

Über die Umsetzung von Triphenylphosphin-alkylenen mit Acetylendicarbonsäureestern

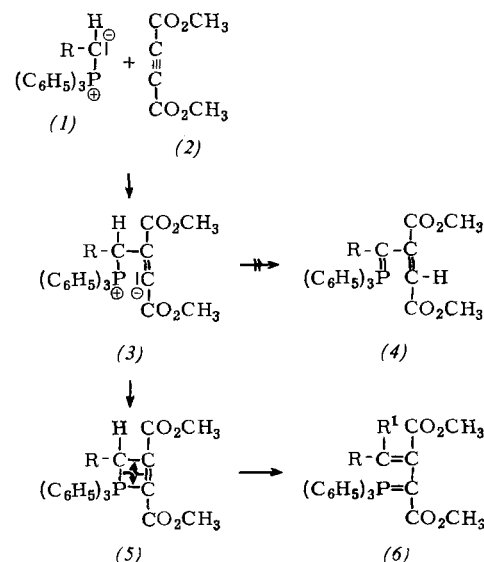
Von Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. O. Rothe

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule München

Eine kürzlich erschienene Mitteilung [1] über die Umsetzung von Triphenylphosphinimininen mit Acetylendicarbonsäureestern veranlaßt uns, Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Umsetzung von Triphenylphosphinalkylenen (1)

und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (2) bekanntzugeben.

(1) und (2) reagieren außerordentlich leicht miteinander. Dabei entsteht nicht das Produkt einer Michael-Addition (4) [2], sondern ein Ylid (6), das sehr stabil ist. Es wird angenommen, daß sich das primär auftretende Betain (3) über (5) in (6) umlagert.



	R	R ¹	Fp [°C]	Ausb. [%]
(6a)	CH ₃ –	H	174–176	77
(6b)	CH ₃ (CH ₂) ₂ –	H	133–137	47
(6c)	C ₆ H ₅ –	H	182–184	72
(6d)	C ₆ H ₅ –CH=CH–	H	173–178	48
(6e)	C ₆ H ₅ –	CH ₃ –	213–216	60
(6f)	C ₆ H ₅ –	C ₆ H ₅ –		

Die Struktur (6) ergibt sich:

a) Durch Abbaureaktionen: Die Hydrolyse von (6c) führt zu Benzalbernsteinsäure und Triphenylphosphinoxid, die oxydative Spaltung zu Benzaldehyd.

b) Aus dem IR-Spektrum: In allen Verbindungen (6) treten zwei Carbonylbanden auf, von denen eine bei $6,15$ – $6,20 \mu$ erscheint, wie dies für Phosphinalkylenen mit einer Estergruppe am C-Atom der C–P-Doppelbindung charakteristisch ist [3].

c) Aus dem NMR-Spektrum: Für (6a) ist das Signal des olefinischen Protons bei $4,4 \tau$ in ein Quadruplett aufgespalten ($J = 3,9 \text{ Hz}$). Für die Methylgruppe erscheinen zwei Dubletts bei $8,4 \tau$ und $8,25 \tau$ ($J = 3,9 \text{ Hz}$), von denen je eines der cis- und der trans-Form zugeordnet werden kann.

Aus Triphenylphosphin-(α -phenyl- α -methyl)-methylen, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$, das keine Michael-Addition zu (4) eingehen kann, und (2) erhielten wir eine Verbindung (6e), deren Konstitution aus der oxydativen Spaltung zu Acetophenon und ihrem IR-Spektrum hervorgeht. Diese Befunde stützen die Annahme [1], daß aus Triphenylphosphin-diphenylmethylen, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, und (2) die gelbe Verbindung (6f) entsteht.

Eingegangen am 19. Mai 1964

[Z 737]

[1] G. W. Brown, R. C. Cookson, I. D. R. Stevens, T. C. W. Mak u. J. Trotter, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 86.

[2] S. Trippett, J. chem. Soc. (London) 1962, 4733.

[3] H. J. Bestmann u. H. Schulz, Chem. Ber. 95, 2921 (1962).