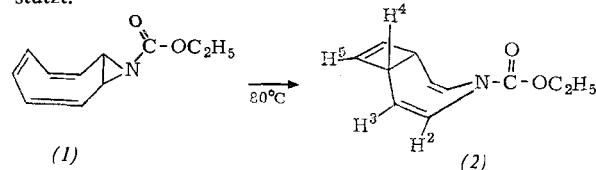


## Die Umlagerung von 9-Azabicyclo[6.1.0.]nonatrien in 4-Azabicyclo[5.2.0]nonatrien

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-Nitropheylsulfonyoxy-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 Cyclooctatetraenepoxyds [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 [ $K_p = 65\text{--}67\text{ }^{\circ}\text{C}/0,07\text{ Torr}$ ;  $\lambda_{\max} = 228\text{ m}\mu$  (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 Epoxyd [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 ( $F_p = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) abfangen. Es wurde durch Analyse und Spektren als das Triäthylammoniumsalz des N-p-Nitrophenylsulfonyoxy-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

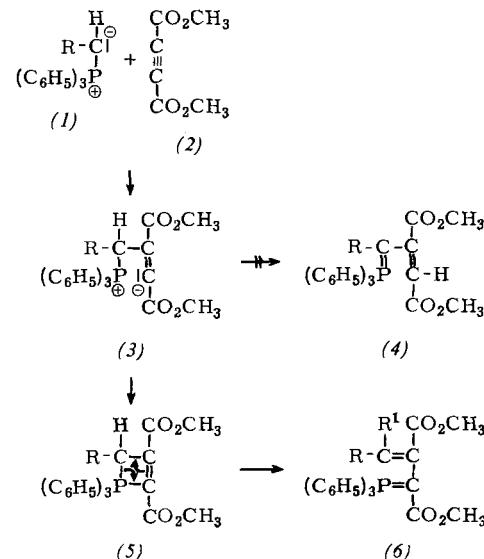
Von Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. O. Rothe

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule München

Eine kürzlich erschienene Mitteilung [1] über die Umsetzung von Triphenylphosphiniminen 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 <sup>1</sup>                  | Fp [°C] | Ausb. [%] |
|------|---------------------------------------------------|---------------------------------|---------|-----------|
| (6a) | CH <sub>3</sub> —                                 | H                               | 174–176 | 77        |
| (6b) | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> — | H                               | 133–137 | 47        |
| (6c) | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —                   | H                               | 182–184 | 72        |
| (6d) | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=CH—             | H                               | 173–178 | 48        |
| (6e) | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —                   | CH <sub>3</sub> —               | 213–216 | 60        |
| (6f) | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — |         |           |

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 Phosphinalkylene 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 Doublets 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-( $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -methyl)-methylen,  $(C_6H_5)_3P=C(C_6H_5)(CH_3)$ , 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-diphenylmethylene,  $(C_6H_5)_3P=C(C_6H_5)_2$ , 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).