

von (3) eignet. Man erhält z.B. *N,N*-Diäthylacetamid mit 28% Ausbeute. Bei der Reaktion von (2a) mit Dithiobenzoesäure treten zahlreiche Nebenprodukte auf, welche die Aufarbeitung erschweren; die Reaktion mit (2b) liefert dagegen das reine *N,N*-Diäthylthiobenzamid mit 49% Ausbeute.

Di-1-imidazolyl-sulfid (2b) war von Birkofer<sup>[3]</sup> aus *N*-Trimethylsilylimidazol und  $\text{SCl}_2$  dargestellt worden; wir fanden, daß es analog zum Verfahren von Staab<sup>[4]</sup> aus Imidazol und  $\text{SCl}_2$  in einer für die Thioamidsynthese ausreichenden Reinheit synthetisiert werden kann.

#### Arbeitsvorschrift:

a) Di-1-imidazolyl-sulfid: In einen 1-Liter-Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer, einem Trockenrohr und einem 100-ml-Tropftrichter mit Druckausgleich versehen ist, gibt man eine Lösung von 47,0 g (0,69 mol) Imidazol in 500 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF). Unter starkem Rühren werden 17,7 g (0,17 mol) frisch über Phosphortrichlorid destilliertes  $\text{SCl}_2$ , gelöst in 50 ml wasserfreiem THF, innerhalb einer halben Stunde zugetropft. Das Gemisch färbt sich dabei gelb und erwärmt sich schwach. Nach etwa 10 min fällt ein farbloser Niederschlag aus. Nachdem die Zugabe der  $\text{SCl}_2$ /THF-Lösung beendet ist, rührt man den Ansatz noch zwei Stunden. — Der Niederschlag wird über eine G 4-Fritte abgesaugt und das Filtrat im Rotationsverdampfer bei 50°C Badtemperatur unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit eingedampft. Das in Form gelber Kristalle anfallende Di-1-imidazolyl-sulfid wird im Ölpumpenvakuum getrocknet und unter Vakuum in der Kühltruhe aufbewahrt. Ausbeute: 23,0 g (82%), Fp = 80–85°C, Lit.<sup>[3]</sup> Fp = 110–111°C.

b) *N,N*-Diäthylthiobenzamid: In einen 500-ml-Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer, einem Trockenrohr und einem 50-ml-Tropftrichter mit Druckausgleich versehen ist, gibt man eine Lösung von 5,4 g (35 mmol) Dithiobenzoesäure in 150 ml wasserfreiem Äther und 100 ml wasserfreiem THF. Unter Rühren fügt man 6,6 g (40 mmol) Di-1-imidazolyl-sulfid hinzu. Die Lösung erwärmt sich schwach, und ihre Farbe wechselt von violett nach hellrot. Ist nach etwa 10 min alles Di-1-imidazolyl-sulfid in Lösung gegangen, läßt man 4,3 ml (3,0 g; 41 mmol) trockenes Diäthylamin in 45 ml wasserfreiem THF innerhalb 30 min zutropfen. Die Mischung wird anderthalb Stunden gerührt und anschließend im Rotationsverdampfer bei 45°C Badtemperatur eingeeengt. Das resultierende rote Öl wird in 100 ml Chloroform gelöst, zweimal mit je 100 ml 1 N Schwefelsäure neutral gewaschen und anschließend so oft mit 100-ml-Portionen Wasser ausgeschüttelt, bis die Waschflüssigkeit farblos bleibt. Die organische Phase wird im Rotationsverdampfer bei 45°C Badtemperatur eingedampft. Man erhält ein grünes Öl, das bei Kühlung zu grünlichgelben Kristallen erstarrt. Rohausbeute: 5,6 g (83%). Man löst die Kristalle in Äthanol, trennt vom ungelösten Schwefel ab und versetzt die Lösung bis zur deutlichen Trübung tropfenweise mit Wasser. Diäthylthiobenzamid kristallisiert beim Stehenlassen der Lösung in grünlichgelben Nadeln. Reinausbeute 1: 3,8 g (57%). Zur weiteren Reinigung wird die äthanolische Lösung des Produktes 15 min mit Aktivkohle gekocht und anschließend filtriert. Setzt man dem Filtrat Wasser zu, so erhält man chromatographisch reines Diäthylthiobenzamid in Form blaßgelber Nadeln, Fp = 41–42°C. Reinausbeute 2: 3,3 g (49%).

Eingegangen am 14. Februar 1968 [Z 729]

[\*] Prof. Dr. W. Walter und cand. chem. M. Radke  
Chemisches Staatsinstitut,  
Institut für Organische Chemie der Universität  
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[1] H. A. Staab, Angew. Chem. 74, 407 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 351 (1962).

[2] W. Walter u. K.-D. Bode, Angew. Chem. 78, 517 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 447 (1966).

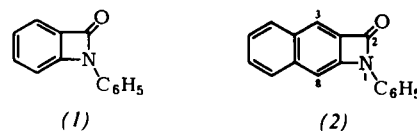
[3] L. Birkofer, P. Richter u. A. Ritter, Chem. Ber. 93, 2805 (1960).

[4] H. A. Staab u. K. Wendel, Chem. Ber. 96, 3374 (1963).

## *N*-Phenylnaphtho[2,3-*b*]azetinon

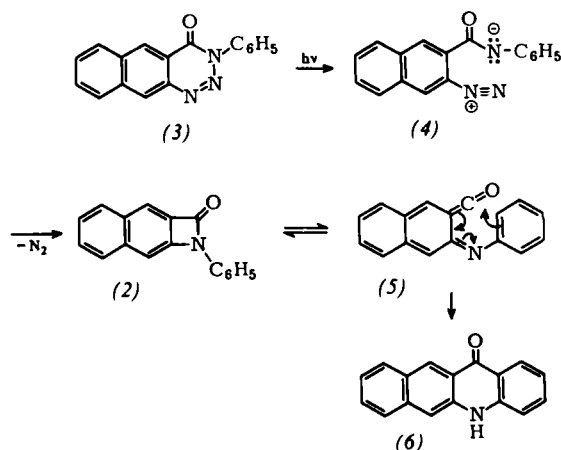
Von G. Ege und E. Beisiegel<sup>[\*]</sup>

Die Existenz des *N*-Phenylbenzoazetinons (1) in Lösung wurde durch Abfangreaktionen<sup>[1]</sup> und IR-spektroskopisch<sup>[2]</sup> nachgewiesen.



Die formale Ähnlichkeit der Acen-azetinone (1) und (2) mit den Acen-cyclobutadienen, von denen das 1,2-Diphenylnaphtho[*b*]cyclobutadien von Cava et al.<sup>[3]</sup> dargestellt werden konnte, veranlaßte uns, die Synthese des *N*-Phenylnaphtho[2,3-*b*]azetinons (2) zu versuchen.

Bestrahlt man 3-Phenyl-3,4-dihydronaphtho[2,3-*d*]-1,2,3-triazin-4-on (3) [Fp = 226°C, UV in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 365 nm ( $\epsilon = 6800$ ), 348 nm ( $\epsilon = 8500$ ), 265 nm ( $\epsilon = 44500$ ), 246 nm ( $\epsilon = 28300$ ), IR (KBr): CO bei 1700  $\text{cm}^{-1}$ ] mit einer Quecksilberhochdrucklampe (450 Watt, Hanovia) in Tetrahydrofuran, so wird die äquivalente Menge Stickstoff freigesetzt, und es können nach chromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) *N*-Phenylnaphtho[2,3-*b*]azetinon (2) und Benzo[*d*]acridon (6) mit Ausbeuten von 92 bzw. 5% isoliert werden.



Die Verbindung (2) kristallisiert aus Äther in goldgelben Stäbchen, Fp = 155°C, Mol.-Gew. (osmometrisch) 245,8, (massenspektrometrisch) 245, UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 394 nm ( $\epsilon = 2000$ ), 276,5 nm ( $\epsilon = 52000$ ), 232 nm ( $\epsilon = 36000$ ). Die  $\beta$ -Lactam-Struktur folgt aus dem IR-Spektrum mit einer CO-Bande bei 1805  $\text{cm}^{-1}$  in KBr (1815  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), die bemerkenswerterweise um ca. 60  $\text{cm}^{-1}$  nach höheren Wellenzahlen verschoben ist als beim 1,4-Diphenyl-3-azetin-2-on<sup>[4]</sup>. Das NMR-Spektrum von (2) zeigt ein Multiplett von aromatischen Protonen zwischen  $\tau = 2,2$  und 3,1 ( $\text{CDCl}_3$ ), ein Proton, möglicherweise das an C-8, hebt sich mit  $\tau = 3,07$  von den anderen durch seine Lage bei relativ hohem Feld ab. Das Spektrum von (2) gleicht in diesem Bereich dem des 3-Amino-2-naphthoesäure-methylesters.

Beim Kochen von (2) in Methanol oder beim Erhitzen in Morpholin erhält man den bekannten 3-Phenylamino-2-naphthoesäure-methylester bzw. das Morpholid, Fp = 155 bis 156°C. Bei der Bildung von (2) aus (3) dürfte die Diazoniumzwischenstufe (4) auftreten<sup>[5]</sup>, (6) entsteht aus (2) durch Valenzisomerisierung zum nicht isolierten Keten (5)<sup>[6]</sup> und anschließende Cyclisierung, wovon wir uns durch Einsetzen von (2) in die Photolyse überzeugt haben.

Eingegangen am 5. Februar 1968 [Z 734]

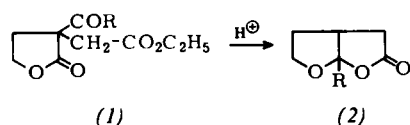
[\*] Dr. G. Ege und cand. chem. E. Beisiegel  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

- [1] G. Ege, Angew. Chem. 77, 723 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 699 (1965).  
 [2] E. M. Burgess u. G. Milne, Tetrahedron Letters 1966, 93.  
 [3] M. P. Cava, B. Y. Hwang u. J. P. Van Meter, J. Amer. chem. Soc. 85, 4032 (1963).  
 [4] K. R. Henry-Logan u. J. V. Rodricks, J. Amer. chem. Soc. 85, 3524 (1963).  
 [5] Durch Versuche mit  $^{15}\text{N}$  haben wir nachgewiesen, daß 3-Phenyl-3,4-dihydrobenzo[d]-1,2,3-triazin-4-on bei der Photolyse die beiden Azo-Stickstoffatome abgespalten: G. Ege u. F. Pasedach, Chem. Ber., im Druck.  
 [6] Derivate mit der *o*-Chinonmethidimin-Struktur (5) wurden kürzlich von R. Gompper u. H. D. Lehmann in der Benzoreihe isoliert: Angew. Chem. 80, 38 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 74 (1968).

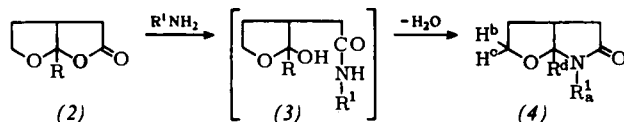
## Synthese von Hexahydrofuro[2,3-*b*]pyrrol-2-onen

Von C. Lange, H. Wamhoff und F. Korte<sup>[\*]</sup>

Kürzlich erhielten wir bei dem Versuch,  $\beta$ -Acyl- $\delta$ -lactone<sup>[1]</sup> aus  $\alpha$ -Acyl- $\alpha$ -äthoxycarbonylmethyl- $\gamma$ -lactonen (1) zu synthetisieren, in einem Spezialfall der Acyllacton-Umlagerung<sup>[2]</sup> Hexahydrofuro[2,3-*b*]furan-2-one (2)<sup>[3]</sup>.



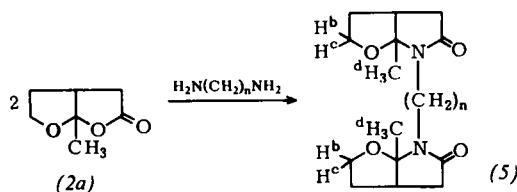
Auf Grund ihrer acetalartigen Struktur lassen sich diese Lactone unter verhältnismäßig milden Bedingungen zu Hexahydrofuro[2,3-*b*]pyrrol-2-onen (4) umsetzen.



	R	R <sup>1</sup>	Ausb. (%)	Fp (°C) [Kp (°C/0,01 Torr)]
(4a)	CH <sub>3</sub>	H	61	145–146
(4b)	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	47	109
(4c)	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	63	[47–48]
(4d)	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	51	[59–60]
(4e)	CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	67	[72–73]
(4f)	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	74	[92–93]
(4g)	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –CH <sub>2</sub>	85	[100]

Dabei muß man als Zwischenstufe – ähnlich den Beobachtungen von Barton<sup>[4]</sup> am diterpenoiden Bitterstoff Clerodin – Halbacetamide (3) annehmen, die unter Wasserabspaltung den Ring schließen.

Bifunktionelle Amine reagieren mit zwei Äquivalenten Lacton zu den 1,1'-Alkylendi(hexahydrofuro[2,3-*b*]pyrrol-2-



onen) (5a),  $n = 2$ , Fp = 160 °C, Ausb. 46 %, und (5b),  $n = 4$ , Fp = 155 °C, Ausb. 41 %.

In Übereinstimmung mit den vorgeschlagenen Strukturen findet man im IR-Spektrum (in  $\text{CHCl}_3$ ) von (4a)–(4g) eine

Carbonylschwingung bei 1690–1700  $\text{cm}^{-1}$ ; (5a) und (5b) zeigen eine Carbonylbande bei 1670–1675  $\text{cm}^{-1}$ . In den NMR-Spektren (in  $\text{CDCl}_3$ ; für TMS  $\tau = 10$ ) haben die meisten Protonen stark verkoppelte Signalgruppen. Bei (4a) und (4b) findet man das Signal des Lactam-Protons  $\text{H}^a$  bei  $\tau = 2,76$  bzw. 3,23. Die Signale der Methylprotonen  $\text{H}^d$  von (4a), (4c)–(4f), (5a) und (5b) liegen – ähnlich wie die entsprechenden Signale von (2a)<sup>[3,5]</sup> – zwischen  $\tau = 8,4$  und 8,5, während die Methylengruppe  $\text{H}^b/\text{H}^c$  als AB-Teil eines AB-MN-Spektrums eine komplexe Signalgruppe zwischen  $\tau = 5,9$  und 6,5 ergibt.

Darstellung von (4) und (5):

Man erhitzt das Lacton (2) mit einem dreifachen Überschuß an primärem Amin in Äthanol 6 Std. zum Sieden oder erwärmt mit flüssigem Ammoniak im Autoklaven 1 Std. auf 90–100 °C. Die bifunktionellen Amine läßt man mit zwei Äquivalenten (2a) in Äthanol 20 Std. in der Siedehitze reagieren. (4a), (5a) und (5b) fallen als Feststoffe an, während die übrigen Lactame als Öle isoliert und durch Destillation gereinigt werden.

Eingegangen am 6. Februar 1968 [Z 733]

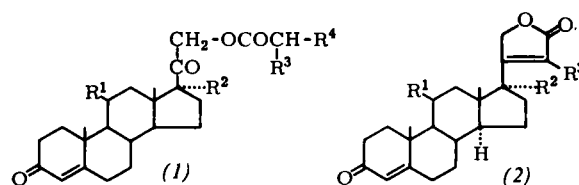
[\*] Dipl.-Chem. C. Lange, Dr. H. Wamhoff und Prof. Dr. F. Korte, Organisch-Chemisches Institut der Universität 53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

- [1] R. E. Wolff u. M. Lenfant, Bull. Soc. chim. France 1965, 2471.  
 [2] F. Korte u. K. H. Büchel, Angew. Chem. 71, 709 (1959); Neuere Methoden der Organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961, Band III, S. 136.  
 [3] C. Lange, H. Wamhoff u. F. Korte, Chem. Ber. 100, 2312 (1967).  
 [4] D. H. R. Barton, H. T. Cheung, A. D. Cross, L. M. Jackman u. M. Martin-Smith, J. chem. Soc. (London) 1961, 5061.  
 [5] Eine gleichgroße chemische Verschiebung des Methylsignals wird für das 5a-Methyl-2,2-diphenyl-2a,5a-dihydro-2H-oxeto-[2,3-*b*]furan beschrieben: C. Rivas u. E. Payo, J. org. Chemistry 32, 2918 (1967).

## Eine neue Cardenolidsynthese

Von H.-G. Lehmann und R. Wiecher<sup>[\*]</sup>

Behandelt man 21-Acyloxy-20-ketosteroiden (1)<sup>[1]</sup> mit Alkalien, so erhält man durch intramolekulare Wittig-Horner-Reaktion Cardenolide (2).



- (a),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^4 = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$   
 (b),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OH}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^4 = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$   
 (c),  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{OH}$ ,  $\text{R}^4 = \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

So konnten wir aus 1-(3,20-Dioxo-4-pregnen-21-yloxy-carbonyl)äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid (1a) und einem Äquivalent Natriumhydrid in Dimethylsulfoxid durch vierstündiges Erhitzen unter Stickstoff auf 100 °C, Eingießen in angesäuerte Kochsalzlösung, Abfiltrieren, chromatographische Reinigung mit 20 % Essigester in  $\text{CCl}_4$  an Silicagel und Umkristallisieren aus Essigester das 22-Methyl-3-oxo-14 $\alpha$ -carda-4,20(22)-dienolid (2a), Fp = 243,5–245 °C, mit 51 % Ausbeute gewinnen.

Bei Vorliegen einer konkurrierenden 17 $\alpha$ -Hydroxygruppe ist die Anwendung schwächerer Basen vorteilhaft. So isolierten wir nach achtstündigem Erhitzen von (11 $\beta$ ,17-Dihydroxy-3,20-dioxo-4-pregnen-21-yloxy-carbonylmethyl)triphenyl-phosphoniumbromid (1b) mit überschüssigem Ka-