

Tabelle 1. Bindungslängen und Bindungswinkel in einigen 3,6-Epioligothio-2,5-piperazindionen.

Verbindung	Bindungslängen (Å) [a]							Bindungswinkel (°)					Lit.
	N—C1	C1—C2	N—C2	C2—O	C1—S2	S2—S1	S1—S1'	C2—C1—N	N—C2—O	C1—C2—O	C1—C2—N	C1—N—C2	
<i>N,N'</i> -Dimethyl-3,6-epitetra- thio-2,5-piperazindion	1.431	1.513	1.348	1.229	1.867	2.023	2.083	115.4	122.2	119.5	118.3	122.4	
Gliotoxin (C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )	1.46	1.51	1.35	1.23	1.88		2.08	110.6	125.5	120.7	113.2	117.5	[2a]
Sporidesmin (C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Cl·CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> )	1.46	1.52	1.39	1.20	1.90		2.08	110.5	122.8	123.2	113.5	115.1	[2b]
	1.35	1.59	1.35	1.27	1.91			114.0	124.7	125.4	111.0	121.7	[2b]
LL-S88 α (C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> )	1.446	1.537	1.346	1.216	1.882		2.082		127.0	122.0	111.0	119.0	[11]
2,5-Piperazindion	1.449	1.499	1.325	1.239				115.1	122.6	118.5	118.9	126.0	[10]
<i>trans</i> -3,6-Dimethyl-2,5- piperazindion	1.462	1.470	1.325	1.240				112.8	122.9	117.8	119.2	127.9	[9]
<i>cis</i> -3,6-Dimethyl-2,5- piperazindion	1.462	1.534	1.323	1.218				112.0	122.0	120.1	117.4	126.3	[7]
	1.457	1.512	1.344	1.244				109.9	124.8	120.4	115.1	127.1	[7]
(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>						2.028	2.066						[8]

[a] Maximaler Fehler: 0.005 Å

Bindungswinkel der hier untersuchten Verbindung zusammengestellt und mit den Werten für verwandte Moleküle verglichen<sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 17. April 1972 [Z 646]

[1] M. R. Bell, J. R. Johnson, B. S. Wildi u. R. B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. 80, 1001 (1958).

[2] a) J. Fridrichsons u. A. McL. Mathieson, Acta Cryst. 23, 439 (1967); b) ibid. 18, 1043 (1965).

[3] R. Nagarajan, N. Neuss u. M. M. Marsh, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6518 (1968).

[4] R. L. M. Synge u. E. P. White, Chem. Ind. (London) 1959, 1546; S. Safe u. A. Taylor, J. Chem. Soc. C 1970, 432.

[5] D. Hauser, H. P. Weber u. H. P. Sigg, Helv. Chim. Acta 53, 1061 (1970).

[6] H. Poisel u. U. Schmidt, Angew. Chem. 83, 114 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 130 (1971); Chem. Ber. 104, 1714 (1971); 105, 625 (1972); E. Öhler, H. Poisel, F. Tataruch u. U. Schmidt, ibid. 105, 635 (1972).

[7] E. Benedetti, P. Corradini, M. Goodman u. C. Pedone, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 62, 650 (1969).

[8] J. S. Ricci u. I. Bernal, J. Chem. Soc. B 1971, 1928; B. R. Davis, I. Bernal u. H. Köpf, Angew. Chem. 83, 1018 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 921 (1971).

[9] E. Benedetti, P. Corradini u. C. Pedone, J. Phys. Chem. 73, 2891 (1969).

[10] R. Degeilh u. R. E. Marsh, Acta Cryst. 12, 1007 (1959).

[11] D. B. Cosulich, N. R. Nelson u. J. H. van den Hende, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6519 (1968).

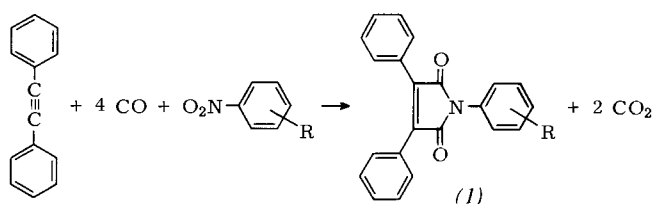
[12] Anmerkung bei der Korrektur; Inzwischen berichteten A. Taylor et al., J. C. S. Perkin I 1972, 470, über die Isolierung von Sporidesmin G, eines natürlich vorkommenden 3,6-Epitetra-thio-2,5-piperazindions, dessen Struktur mit der Struktur von (2) identisch sein sollte.

## Katalytische Desoxygenierung aromatischer Nitroverbindungen mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von Diphenylacetylen<sup>[1]</sup>

Von Abul F. M. Iqbal<sup>[\*]</sup>

Reaktionsfähige Zwischenstufen, die bei der Desoxygenierung von Nitroverbindungen mit Kohlenmonoxid auftreten, sind mit Aldehyden<sup>[2,3]</sup> und protonenhaltigen Lösungsmitteln<sup>[4,5]</sup> abgefangen worden. Wir berichten hier über die Reaktion von Diphenylacetylen mit Kohlen-

monoxid und aromatischen Nitroverbindungen in Gegenwart katalytischer Mengen von Hexadecacarbonylhexarhodium [Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>]. Sie ergibt mit hohen Ausbeuten die *N*-Aryl-2,3-diphenylmaleinimide (1).



Offenbar übernimmt das Kohlenmonoxid in dieser Reaktion die doppelte Aufgabe eines reduzierenden und carbonylierenden Agens. In Abwesenheit des Katalysators bildet sich kein Maleinimid. Die Reaktion verläuft recht selektiv und ist bequem in einem Stahl-Autoklaven auszuführen. Als Lösungsmittel verwendet man tertiäre Amine (z. B. Pyridin oder *N*-Methylpyrrolidin). In Benzol bildete sich in kleiner Menge ein ziegelrotes Polymer, das nicht näher untersucht wurde.

Einige der synthetisierten Verbindungen zeigt Tabelle 1. Alle Produkte sind durch Mischschmelzpunkte, Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert worden. Die Verbindungen (1a) und (1b) wurden früher nach einem anderen Verfahren synthetisiert<sup>[6]</sup>.

Da die Bildung von Aminen und Isocyanaten unter den Bedingungen der Reaktion nicht ausgeschlossen werden kann<sup>[2,3]</sup>, besteht die Möglichkeit, daß sie bei der Bildung der Diphenylmaleinimide (1) eine Rolle spielen. Um dies zu prüfen, wurde Diphenylacetylen unter gleichen Bedingungen mit Anilin oder Phenylisocyanat umgesetzt. Aus Anilin bildete sich *N*-Phenyl-2,3-diphenylsuccinimid (20 bis 30%) als Hauptprodukt und daneben eine Spur von (1a), während nach der Reaktion mit Phenylisocyanat das einzige bisher isolierte Produkt aus einer hochschmelzenden (> 300°C) kristallinen Substanz bestand, deren Charakterisierung noch nicht gelang.

In Anbetracht dieser Ergebnisse neigen wir dazu, Amine oder Isocyanate als Zwischenprodukte bei der direkten Bildung von (1) aus Diphenylacetylen und Nitroverbindungen auszuschließen und in Analogie zu verwandten Fällen<sup>[2,3,5]</sup> eine nitrenoide Zwischenstufe anzunehmen, die sich aus der Nitroverbindung bildet.

[\*] Dr. A. F. M. Iqbal  
Monsanto Research S.A.  
Eggbühlstraße 36  
CH-8050 Zürich (Schweiz)

Tabelle 1. Durch Umsetzung von Diphenylacetylen mit aromatischen Nitroverbindungen und Kohlenmonoxid in Gegenwart von Carbonylrhodium dargestellte Verbindungen.

	R	Ausbeute (%) [a]	Fp (°C) [b]	IR ( $\nu_{\text{CO}}$ ) ( $\mu\text{m}$ ) [c]	$^1\text{H-NMR}$ (ppm) [d] aromatisch      Methyl
(1a)	H	75	175 [e]	5.67 5.85	6.85–7.7      –
(1b)	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	77	192–194 [f]	5.68 5.85	7.0 –7.7      2.38
(1c)	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	77	160–161	5.70 5.88	6.9 –7.7      2.37
(1d)	<i>m</i> -Cl	75	145–146	5.68 5.83	7.0 –7.7      –
(1e)	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	50	188–189	5.68 5.85	6.85–7.7      3.78
(1f)	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80–85	244–246	5.70 5.87	7.2 –7.9      –

[a] Rohausbeute bezogen auf Diphenylacetylen.

[b] Unkorrigiert.

[c] KBr-Preßling.

[d] In CDCl<sub>3</sub>.

[e] 174–175°C nach [8].

[f] 192°C nach [6].

#### *N*-(*p*-Biphenyl)-2,3-diphenylmaleinimid (f):

In einem 30-ml-Stahlautoklaven, der durch einen elektrischen Schüttelofen geheizt wird, läßt man 0.005 mol Diphenylacetylen, 0.0055 mol *p*-Nitrobiphenyl und 10<sup>-5</sup> mol Hexadecacarbonyl-hexarhodium<sup>[7]</sup> in 6 ml wasserfreiem Pyridin mit 150 atm Kohlenmonoxid drei Stunden bei 165 bis 170°C (Außentemperatur) reagieren. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur entfernt man das Pyridin aus dem Autoklaveninhalt bei 50°C in Vakuum, nimmt den Rückstand in 10 bis 15 ml Methanol auf und filtriert. Dabei erhält man mit 80 bis 85% Ausbeute praktisch reine Kristalle von (1f), die bei 244 bis 246°C schmelzen.

Eingegangen am 1. Februar 1972

Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht [Z 647]

[1] 4. Mitteilung über die katalytische Desoxygenierung organischer Verbindungen mit Kohlenmonoxid. – 3. Mitteilung: [2]

[2] A. F. M. Iqbal, Helv. Chim. Acta 55, 798 (1972).

[3] A. F. M. Iqbal, J. Org. Chem., im Druck.

[4] T. Kajimoto u. J. Tsuji, Bull. Chem. Soc. Japan 42, 827 (1969).

[5] A. F. M. Iqbal, Tetrahedron Lett. 1971, 3385.

[6] G. Gysae, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 2478 (1893), vgl. [8].

[7] B. L. Booth, M. J. Else, R. Fields, H. Goldwhite u. R. N. Haszeldine, J. Organometal. Chem. 14, 417 (1968).

[8] R. Anschütz u. P. Bendix, Liebigs Ann. Chem. 259, 65 (1890).

### Synthese von 7,7-Dimethyl-bicyclo[4.1.1]octan-3-on durch Pinakol-Umlagerung<sup>[\*\*]</sup>

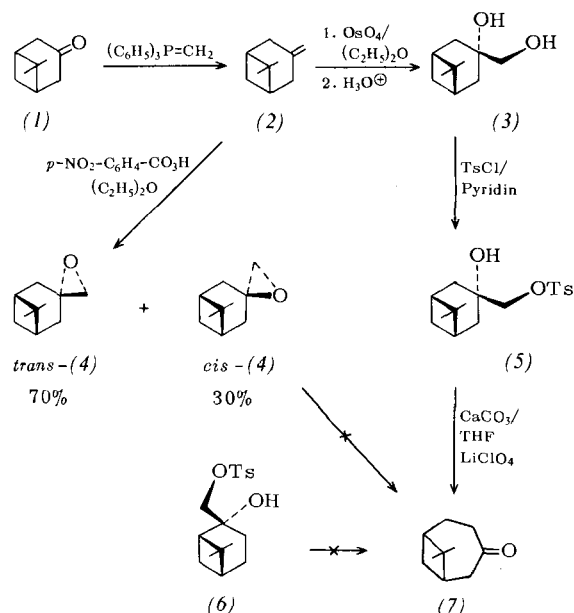
Von William Tubiana und Bernard Waegell<sup>[\*]</sup>

Ketone der Bicyclo[4.1.1]octan-Reihe sind schwer zugänglich<sup>[1]</sup>. Wir fanden, daß die Pinakol-Umlagerung des Monotosylats (5) unter Ringerweiterung in diese Reihe führt<sup>[2]</sup>.

[\*] Dr. W. Tubiana und Prof. Dr. B. Waegell  
Laboratoire de Stéréochimie associé au CNRS  
Université de Provence, Centre de St. Charles  
F-13 Marseille 3<sup>o</sup> (Frankreich)

[\*\*] Wir danken Dr. Teisseire für  $\alpha$ -Pinen und der Roure Bertrand et J. Dupont für ein Forschungsstipendium (W. T.).

Aus Isonopinon (1)<sup>[3]</sup> stellten wir durch Wittig-Reaktion das Methylen-Derivat (2) her, welches über das Diol (3)<sup>[4]</sup> in das Monotosylat (5)<sup>[4]</sup> überführt werden konnte. Schließlich wurde (5) nach Corey<sup>[5]</sup> zu 7,7-Dimethyl-bicyclo[4.1.1]octan-3-on (7) umgelagert [(2) → (3) → (5) → (7), siehe Arbeitsvorschrift].



Die Reaktion verläuft nicht über das aus (2) erhältliche Gemisch der Epoxide (4), die unter den Bedingungen der Pinakol-Umlagerung in (1) und die entsprechenden Aldehyde übergehen. Das mit (5) isomere Monotosylat (6)<sup>[6]</sup> lagert sich unter den genannten Bedingungen<sup>[5]</sup> nicht in das Keton (7) um.

#### Arbeitsvorschrift:

1 g (2) (7.3 mmol) wird zu einer Lösung von 2 g (7.7 mmol) Osmiumtetroxid in 50 ml trockenem Äther gegeben. Nach 4 Std. Rühren (Magnetrührer) bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 3 g NaClO<sub>3</sub> in 20 ml Dioxan, 10 ml Wasser und einigen Tropfen Essigsäure zugesetzt und danach vorsichtig bis zur Entfärbung erhitzt. Mit Natriumhydroxid