

66.2;  $\delta$ C 1.04, dd, J(PC) 122 und 128.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ P 5.03 und -17.8, AB, J(PCP) 88.

(6)  $\rightarrow$  (7b): Zu 4.1 g (10 mmol)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{CH}_2$  in 20 ml THF werden im Bombenrohr 10 ml  $\text{CH}_3\text{Cl}$  kondensiert. Beim Erhitzen (50°C, 2 d) bilden sich 3.8 g (82 %) (6), Fp = 185°C.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta\text{CH}_3\text{P}$  2.8, d, 3 H, J(HCP) 12.5;  $\delta\text{CH}_3\text{C}$  1.70, dd, 6 H, J(HCCP) 18.5 und 7.5;  $\delta\text{C}_6\text{H}_5$  8.1, m, 20 H.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$ P 3.7 und 31.8, AB, J(PCP) 73.

Zur Suspension von 1.93 g (4.2 mmol) (6) in 30 ml THF gibt man portionsweise 0.24 g fein gepulvertes NaH. Nach 4 d bei 20°C wird filtriert, eingengt, mit *n*-Hexan extrahiert und kristallisiert. Ausbeute 0.93 g (52 %) (7b), Fp = 83°C.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta\text{CH}_3$  1.10, dd, 6 H, J(HCCH) 7.0, J(HCCP) 16.3;  $\delta\text{CHC}_2$  2.60, m, 1 H;  $\delta\text{CH}=\text{P}$  1.60, dd, 1 H, J(HCP) 1.5 und 10.4;  $\delta\text{C}_6\text{H}_5$  7.9, m, 20 H.  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta\text{CH}_3$  16.7, s;  $\delta\text{CHC}_2$  26.3, d, J(PC) 61.0;  $\delta\text{CP}_2$  2.5, dd, J(PC) 9.8 und 114.7;  $\delta\text{C}_6\text{H}_5$  131.7, m.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ P 20.0 und 29.5, AB, J(PCP) 136.

Eingegangen am 14. Dezember 1976 [Z 626]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

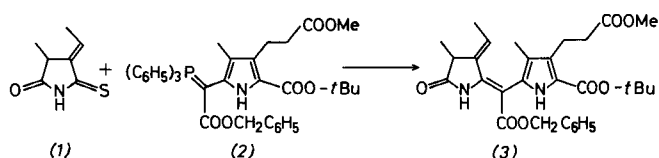
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{P}^+\text{CH}_2\text{P}^+(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ : 61484-29-5 / (2a): 60798-30-3 / (3): 61484-30-8 / (5): 61484-31-9 / (6): 61505-87-1 / (7b): 61484-32-0 / Methylbis(diphenylphosphan): 2071-20-7 /  $^{13}\text{C}$ : 14762-74-4 /  $^{31}\text{P}$ : 7723-14-0.

- [1] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. 83, 3539 (1961); G. H. Birum, C. N. Matthews, ibid. 90, 3842 (1968); zit. Lit.; H. J. Bestmann, W. Kloeters, Angew. Chem. 89, 55 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 45 (1977).
- [2] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, J. Am. Chem. Soc. 96, 2847 (1974); W. C. Kaska, R. F. Reichelderfer, J. Organomet. Chem. 78, C47 (1974); H. Schmidbaur, O. Gasser, Angew. Chem. 88, 542 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 502 (1976); zit. Lit.
- [3] J. I. Zink, W. C. Kaska, J. Am. Chem. Soc. 95, 7510 (1973); A. T. Vincent, P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 617.
- [4] H. Schmidbaur, O. Gasser, J. Am. Chem. Soc. 97, 6281 (1975); M. S. Hussain, H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. 31b, 721 (1976); R. Appel, F. Knoll, H. Schöler, H.-D. Wihler, Angew. Chem. 88, 769 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 701 (1976).
- [5] H. Schmidbaur, W. Buchner, D. Scheutzw, Chem. Ber. 106, 1251 (1973); H. Dreeskamp, R. Bausch, unveröffentlicht; R. Bausch, Dissertation, Universität Bochum 1975; H. J. Bestmann, H. G. Liberda, J. P. Snyder, J. Am. Chem. Soc. 90, 2963 (1968); zit. Lit.
- [6] Vgl. R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.-D. Wihler, H. Voltmann, Chem. Ber. 109, 58 (1976).

## Umsetzung cyclischer Imide von Monothiodicarbonsäuren mit Phosphor-Yliden: Eine neue Methode zur Synthese von $\omega$ -Alkyliden-lactamen<sup>[\*\*]</sup>

Von Albert Gossauer, Ralf-Peter Hinze und Harald Zilch<sup>[\*]</sup>

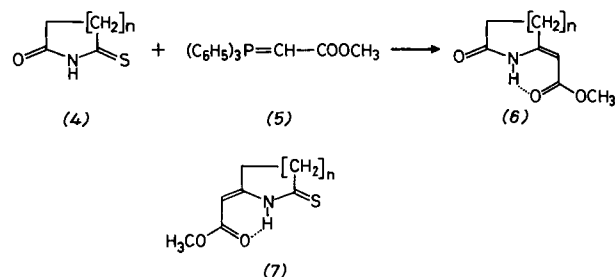
Bei Versuchen zur Synthese von Gallenfarbstoffen fanden wir, daß das substituierte Monothiosuccinimid (1) in siedendem Toluol mit dem Phosphoran (2) unter Bildung des 5-Alkyliden-2-pyrrolidinons (3) glatt (79 % Ausbeute) und regioselektiv reagiert<sup>[1]</sup>.



[\*] Doz. Dr. A. Gossauer, Dr. R.-P. Hinze, H. Zilch  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Diese Beobachtung veranlaßte uns, die Reaktivität einfacher cyclischer Imide von Monothiodicarbonsäuren gegenüber dem Phosphor-Ylid (5) als einem typischen Vertreter resonanzstabilisierter Wittig-Reagentien zu untersuchen. Es zeigte sich, daß die fünf- bis siebengliedrigen Monothioimide (4) zu den Alkyliden-lactamen (6)<sup>[2]</sup> umgesetzt werden können (siehe Tabelle 1)<sup>[3]</sup>. Den Produkten (6) wird aufgrund der konzentrationsunabhängigen Frequenz der Valenzschwingung der (intramolekular verbrückten) N—H-Bindung die *Z*-Konfiguration zugeordnet.



Als Nebenprodukte konnten in jedem Fall die Alkyliden-thio-lactame (7)<sup>[2]</sup> mit Ausbeuten zwischen 4 und 14 % isoliert werden, wobei die Reaktion mit Monothio-glutarimid weniger regioselektiv verläuft als mit den fünf- und siebengliedrigen Homologen.

Vermutlich liegt der Bildung der Alkyliden-lactame (6) eine der Wittig-Olefinsynthese analoge Reaktion an der C=S-Bindung zugrunde (vgl. <sup>[4]</sup>).

Tabelle 1. Alkyliden-lactame (6) [2] aus Monothioimiden (4).

n	Edukt (4)		Produkt (6) [a]		
	Fp [°C]	Ausb. [b] [%]	Ausb. [c] [%]	Fp [°C]	$\bar{\nu}_{\text{N-H}}$ [d] [cm <sup>-1</sup> ]
1	111–113 [e]	66	58	57–58	3355
2	118–119 [f]	45	43	48–49	3275
3	43–44	51	39	—	3230

[a] Gereinigt durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit Ether/*n*-Hexan (8:2) als Elutionsmittel und anschließende Kristallisation aus Ether/*n*-Hexan. [b] In siedendem Toluol nach 20 h. [c] In siedendem Xylol nach 4 h. [d] 6.0, 3.0, 1.2 und 0.6 · 10<sup>-2</sup> M in CCl<sub>4</sub>. [e] Lit. [5]: 112–114°C. [f] Lit. [5]: 118–119°C.

### Darstellung der Monothioimide (4):

Zur Lösung von 0.04 mol des cyclischen Dicarbonsäure-imids<sup>[6]</sup> in 40 ml Ethanol gibt man Silbercarbonat (aus 10 g AgNO<sub>3</sub> und 4 g wasserfreiem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und erhitzt unter Rückfluß bis zum Aufhören der CO<sub>2</sub>-Entwicklung. Das ausgeschiedene Imid-silbersalz wird abgenutscht, getrocknet und 2 h in 30 ml Ethyliodid unter Rückfluß gekocht. Das hierbei entstandene Silberiodid wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgedampft und der zurückbleibende feuchtigkeitsempfindliche Lactimether ohne weitere Reinigung in 20 ml wasserfreiem Pyridin gelöst. Man leitet während 1 h Schwefelwasserstoff (über Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> getrocknet) in die Lösung ein, dampft das Lösungsmittel ab und reinigt das so erhältliche Monothioimid durch Chromatographie an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Elutionsmittel.

Eingegangen am 24. März 1977 [Z 717]

[1] A. Gossauer, R.-P. Hinze, unveröffentlicht.

[2] Alle in dieser Arbeit angegebenen Konstitutionsformeln sind mit den UV-, IR-,  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und Massenspektren sowie mit den Ergebnissen der Elementaranalyse in Einklang.

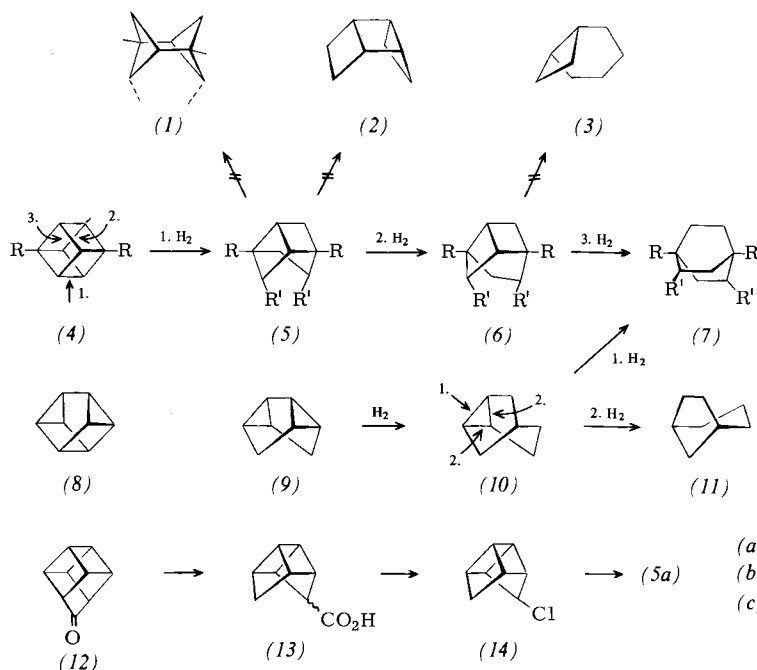
- [3] Eine analoge Reaktion ist bei entsprechenden Imiden von schwefelfreien Dicarbonsäuren nur im Falle der Succinimide beobachtet worden: W. Flitsch, R. Schindler, *Synthesis* 1975, 686.  
 [4] U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* 71, 260 (1959); zit. Lit.  
 [5] U. Berg, J. Sandström, *Acta Chem. Scand.* 20, 689 (1966).  
 [6] Synthese des Adipinimids (4),  $n=3$ : A. R. Doumaux, D. J. Trecker, *J. Org. Chem.* 35, 2121 (1970).

## Hydrierung des Cubans<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Reinhard Stober und Hans Musso<sup>[\*]</sup>

Die hohe Spannungsenergie im Cubangerüst (4)<sup>[12]</sup> läßt erwarten, daß drei C—C-Bindungen unter relativ milden Bedingungen hydrogenolytisch gespalten werden können.

Jetzt wurde gefunden, daß bei der Hydrierung von Cuban (4a) in Methanol über Palladium-Kohle bei 20°C und Normaldruck in ca. 2 h ein Mol Wasserstoff aufgenommen wird und Secocuban (5a) entsteht, das unter weiterer Aufnahme von Wasserstoff langsam über Tricyclo[4.2.0.0<sup>4,7</sup>]octan (6a) in Bicyclo[2.2.2]octan (7a) übergeht. Neben (7a) findet man noch ca. 12% Bicyclo[3.2.1]octan (11), dessen Bildung durch Umlagerung von (4a) zum Cunean (8) und von (5a) zum Secocunean (9) und deren Hydrierung gedeutet werden kann<sup>[13]</sup>. Die getrennte Hydrierung von (5a) liefert über mindestens drei im Gaschromatogramm erkennbare Zwischenstufen ebenfalls (7a) und (11) im Verhältnis 4:3. Cuban-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (4b) ergibt über nur eine Dihydro- und nur eine Tetrahydro-Zwischenstufe [(5b) bzw. (6b)] reinen Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäureester (7b)<sup>[14]</sup>, während der *endo,endo*-Secocubanester (5c) über (6c) den 2,5-Dicarbonsäureester (7c) liefert, der aus (4b) mit Pd/C nicht entsteht, wohl aber aus (4b) mit Pt in Eisessig neben (7b) in geringer Menge. Tricyclo[3.1.1.1<sup>2,4</sup>]octan (1), Tricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octan (2) sowie Bicyclo[4.2.0]octan (3) und entsprechende Dicarbonsäureester konnten in keinem Falle beobachtet werden.



[\*] Prof. Dr. H. Musso, Dipl.-Chem. R. Stober, Institut für Organische Chemie der Universität Richard-Willstätter-Allee, D-7500 Karlsruhe

[\*\*] Prof. J. Dunitz, Zürich, Dr. M. Tichý, Prag, und Prof. R. Askani, Gießen, danken wir für Vergleichspräparate, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, der BASF AG für Cyclooctatetraen.

Daraus erkennt man, daß der Diester (4b) durch Wasserstoff an Pd/C spezifisch an einer nicht substituierten C—C-Bindung angegriffen wird und daß in den Secocuban-Derivaten (5a) bis (5c) stets die schräg gegenüber zur bereits geöffneten Bindung liegende C—C-Bindung aufgeht, welche noch zwei Vierringen gemeinsam angehört. Damit befolgt auch das Cubangerüst die Regeln, die bei der Hydrogenolyse anderer Käfigverbindungen mit kleinen Ringen gefunden wurden<sup>[15]</sup> und die anhand der berechneten Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^0$  und Spannungsenergien SE (in kcal/mol)<sup>[6]</sup> zu verstehen sind:

	$\Delta H_f^0$	SE
(1)	64.5	93.7
(2)	50.3	79.5
(3)	— 4.4	30.7
(4)	148.6	165.9
(5)	88.9	112.0
(6)	32.9	62.1
(7)	— 22.2	13.0
(11)	— 23.0	12.1

Es wird spezifisch diejenige Bindung geöffnet, die den größten Spannungsabbau liefert.

Secocuban (2a) wurde aus Homocuban (12) durch Spaltung mit Kalium-*tert*-butanolat in THF/H<sub>2</sub>O zum *exo-endo*-Gemisch der Carbonsäure (13)<sup>[7]</sup>, Grob-Abbau<sup>[8]</sup> zum *exo*-Chlorid (14) und Enthaloxygenierung hergestellt<sup>[9]</sup>; Fp = 101 bis 103°C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): q 3.29 (2H, J = 3 Hz), m 3.04 (4H), d 2.43 (*endo*-4-H, 7-H, J = 10 Hz), m 2.15 (*exo*-4-H, 7-H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 25.9, 40.1 und 47.2 ppm. Die Hydrierungsprodukte wurden durch gaschromatographischen und spektroskopischen Vergleich mit authentischen Proben identifiziert: (6a)<sup>[10]</sup>, (6c)<sup>[11]</sup>, (7b)<sup>[12]</sup>, (7c)<sup>[13]</sup>.

Eingegangen am 4. April 1977 [Z 711]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 28636-10-4 / (4a): 277-10-1 / (4b): 29412-62-2 / (5a): 3104-90-3 / (5b): 62476-37-3 / (5c): 13366-97-7 / (6a): 3104-91-4 / (6b): 62476-38-4 /

(6c): 62504-65-8 / (7a): 280-33-1 / (7b): 1459-96-7 / (7c): 25225-85-8 / (11): 6221-55-2 / (12): 15291-18-6 / (14): 62476-39-5.

[1] 6. Mitteilung über die Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe. - 5. Mitteilung: U. Biethan, U. Cuntze, H. Musso, *Chem. Ber.* 110 (1977), im Druck.