

66.2; δ C 1.04, dd, J(PC) 122 und 128. 31 P-NMR (C₆D₆): δ P 5.03 und -17.8, AB, J(PCP) 88.

(6) \rightarrow (7b): Zu 4.1 g (10 mmol) $[(C_6H_5)_2P]_2CH_2$ in 20 ml THF werden im Bombenrohr 10 ml CH₃Cl kondensiert. Beim Erhitzen (50°C, 2d) bilden sich 3.8 g (82%) (6), Fp=185°C. 1 H-NMR (CDCl₃): δ CH₃P 2.8, d, 3H, J(HCP) 12.5; δ CH₃C 1.70, dd, 6H, J(HCCP) 18.5 und 7.5; δ C₆H₅ 8.1, m, 20H. 31 P-NMR (CD₃OD): δ 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, eingeengt, mit *n*-Hexan extrahiert und kristallisiert. Ausbeute 0.93 g (52%) (7b), Fp=83°C. 1 H-NMR (C₆D₆): δ CH₃ 1.10, dd, 6H, J(HCCH) 7.0, J(HCCP) 16.3; δ CHC₂ 2.60, m, 1H; δ CH=CH 1.60, dd, 1H, J(HCP) 1.5 und 10.4; δ C₆H₅ 7.9, m, 20H. 13 C-NMR (C₆D₆): δ CH₃ 16.7, s; δ CHC₂ 26.3, d, J(PC) 61.0; δ CP₂ 2.5, dd, J(PC) 9.8 und 114.7; δ C₆H₅ 131.7, m. 31 P-NMR (C₆D₆): δ 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:

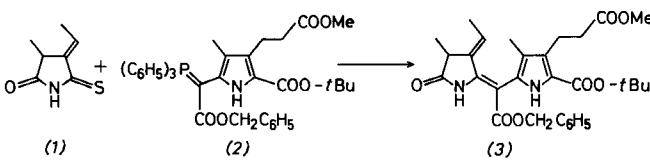
(C₆H₅)₂CH₃P⁺CH₂P^{+(CH₃)(C₆H₅)₂}: 61484-29-5 / (2a): 60798-30-3 / (3): 61484-30-8 / (5): 61484-31-9 / (6): 61505-87-1 / (7b): 61484-32-0 / Methylenbis(diphenylphosphan): 2071-20-7 / 13 C: 14762-74-4 / 31 P: 7723-14-0.

- [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. Scheutzow, *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-Ylid: Eine neue Methode zur Synthese von ω -Alkyliden-lactamen^{**}

Von Albert Gossauer, Ralf-Peter Hinze und Harald Zilch[†]

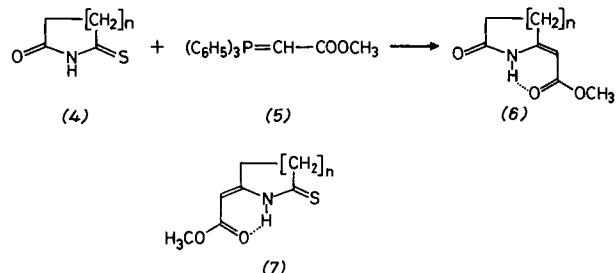
Bei Versuchen zur Synthese von Gallenfarbstoffen fanden wir, daß das substituierte Monothiosuccinimid (1) in siedendem Toluol mit dem Phosphoran (2) unter Bildung des 5-Alkyliden-2-pyrrolidinons (3) glatt (79 % Ausbeute) und regioselektiv reagiert^[1].



[*] 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)^[2] umgesetzt werden können (siehe Tabelle 1)^[3]. 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-thiolicthame (7)^[2] mit Ausbeuten zwischen 4 und 14 % isoliert werden, wobei die Reaktion mit Monothioglutarimid 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. [4]).

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

n	Edukt (4)	Produkt (6) [a]			
		Fp [°C]	Ausb. [b] [%]	Ausb. [c] [%]	$\tilde{\nu}_{N-H}$ [cm ⁻¹]
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 Xylo nach 4 h. [d] 6.0, 3.0, 1.2 und 0.6 $\cdot 10^{-2}$ M in CCl₄. [e] Lit. [5]: 112–114°C. [f] Lit. [5]: 118–119°C.

Darstellung der Monothioimide (4):

Zur Lösung von 0.04 mol des cyclischen Dicarbonsäureimids^[6] in 40 ml Ethanol gibt man Silbercarbonat (aus 10 g AgNO₃ und 4 g wasserfreiem Na₂CO₃) und erhitzt unter Rückfluß bis zum Aufhören der CO₂-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 Al₂S₃ getrocknet) in die Lösung ein, dampft das Lösungsmittel ab und reinigt das so erhältliche Monothioimid durch Chromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂ 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 H-NMR-, 13 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. Schölkopf, 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).*

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^[5] und die anhand der berechneten Bildungsenthalpien ΔH_f^0 und Spannungsgenergien SE (in kcal/mol)^[6] zu verstehen sind:

Hydrierung des Cubans^[1][**]

Von Reinhard Stober und Hans Musso^[*]

Die hohe Spannungsenergie im Cubangerüst (4)^[2] 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^{4,7}]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^[3]. 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)^[4], 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^{2,4}]octan (1), Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octan (2) sowie Bicyclo[4.2.0]octan (3) und entsprechende Dicarbonsäureester konnten in keinem Falle beobachtet werden.

	ΔH_f°	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

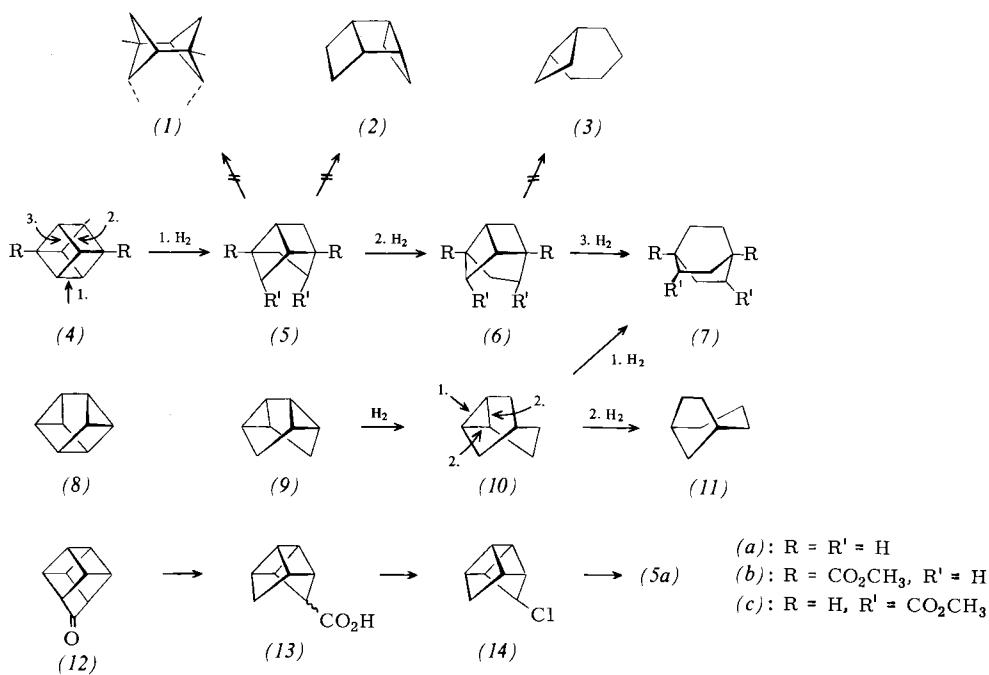
Es wird spezifisch diejenige Bindung geöffnet, die den größten Spannungsabbau liefert.

Secocuban (2a) wurde aus Homocubanon (12) durch Spaltung mit Kalium-*tert*-butanolat in THF/H₂O zum *exo*-*endo*-Gemisch der Carbonsäure (13)^[7], Grob-Abbau^[8] zum *exo*-Chlorid (14) und Enthalogenierung hergestellt^[9]; Fp = 101 bis 103°C; ¹H-NMR (CDCl₃): *qi* 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); ¹³C-NMR (CDCl₃): 25.9, 40.1 und 47.2 ppm. Die Hydrierungsprodukte wurden durch gaschromatographischen und spektroskopischen Vergleich mit authentischen Proben identifiziert: (6a)^[10], (6c)^[11], (7b)^[12], (7c)^[13].

Ein gegangen 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 /



[*] Prof. Dr. H. Mussو, 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.

(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.