

Wilhelm Flitsch und Bernhard Mütter

Imide und imid-ähnliche Systeme, XII<sup>1)</sup>

## Wittig-Olefinierungen von N-Brückenkopf-bicyclischen Imiden

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster

(Eingegangen am 24. Mai 1971)

Die N-Brückenkopf-bicyclischen Imide **1** und **2** reagieren mit Triphenylphosphin-äthoxycarbonylmethylen und Triphenylphosphin-cyanmethylen unter Mono- und Bis-olefinierung (**3**–**6**). Die Umsetzung gelingt bevorzugt an 5-Ring-Carbonylgruppen. Die Konfigurationen der synthetisierten Verbindungen werden durch ihre Spektren bewiesen.

**Imides and Imide-like Systems, XII<sup>1)</sup>**

**Wittig Olefinations of N-Bridgehead Bicyclic Imides**

N-Bridgehead bicyclic imides **1** and **2** react with (ethoxycarbonylmethylene)triphenylphosphorane or (cyanomethylene)triphenylphosphorane to form mono- and diolefins (**3**–**6**). The reaction takes place preferentially at 5-membered-ring carbonyl groups. The configurations of the products are proved by their spectra.

Die Olefinierung der Imide gelingt in einfacher Weise mit stabilisierten Phosphoranen<sup>1,2)</sup> und Wittig-Horner-Reagentien<sup>3)</sup>. Triphenylphosphin-äthoxycarbonylmethylen<sup>2)</sup> und das Wittig-Horner-Reagens<sup>3)</sup> führen bevorzugt zu Monoolefinierung. Mit Triphenylphosphin-cyanmethylen reagieren Succinimide in beachtlichen Ausbeuten unter Diolefinierung zu Pyrrol-diessigsäure-(2.5)-dinitrilen<sup>1)</sup>.

In dieser Arbeit werden die N-Brückenkopf-bicyclischen Imide<sup>4)</sup> **1** und **2** mit beiden Wittig-Reagentien bei 200° 4 Stdn. zur Reaktion gebracht. Wie bei den Succinimiden<sup>1)</sup> ist auch hier das Triphenylphosphin-cyanmethylen besser zur Bis-olefinierung geeignet als das Esteranalogon.

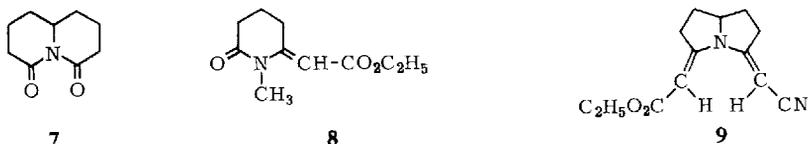
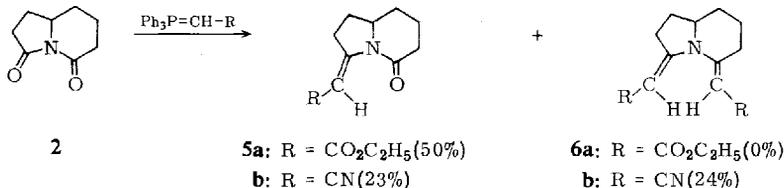
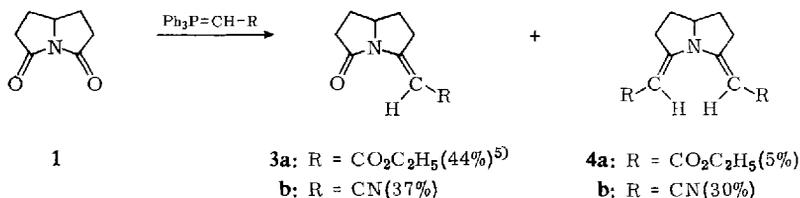
Nach unseren Erfahrungen finden Wittig-Olefinierungen bevorzugt an den 5-Ring-Carbonylgruppen cyclischer Imide statt. 2.10-Dioxo-1-aza-bicyclo[4.4.0]decan<sup>4)</sup> (**7**) reagiert weder mit Triphenylphosphin-cyanmethylen noch mit dem Esteranalogon. N-Methyl-glutarimid konnte mit Triphenylphosphin-äthoxycarbonylmethylen zu **8** umgesetzt werden, nicht hingegen mit Triphenylphosphin-cyanmethylen.

<sup>1)</sup> XI. Mitteil.: W. Flitsch und B. Mütter, Chem. Ber. **104**, 2847 (1971), vorstehend.

<sup>2)</sup> W. Flitsch und H. Peters, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 1161; Chem. Ber. **103**, 805 (1970).

<sup>3)</sup> C. Gadreau und A. Foucaud, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. C **270**, 1430 (1970).

<sup>4)</sup> W. Flitsch, Chem. Ber. **97**, 1542 (1964).



Ein nucleophiler Angriff erfolgt bei cyclischen Carbonsäurederivaten bevorzugt an der 5-Ring-Carbonylgruppe<sup>6)</sup>. Die ungewöhnlichen Verhältnisse bei der Wittig-Olefinierung cyclischer Imide könnten durch einen starken konformativen Einfluß auf die Reaktion verursacht sein. Diese Frage werden wir in weiteren Untersuchungen verfolgen.

**3a** reagiert mit Triphenylphosphin-cyanmethylen zu **9**. Die Struktur der dargestellten Verbindungen folgt aus den Spektren.

Tab. 1. IR- und UV-Spektren der dargestellten Verbindungen

	IR-Spektren (in cm <sup>-1</sup> ) (KBr)				UV-Spektren (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	
	$\nu_{\text{C=O}}$ Lactam	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C=O}}$ Ester	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\lambda(\text{nm})$	$\lg \epsilon$
<b>3a</b>	1710	1615	1705		277	4.31
<b>3b</b>	1715	1615		2200	271	4.27
<b>4a</b>		1639	1706		327	4.33
		1584	1694		337	4.45
<b>4b</b>		1639		2195	314	4.39
		1590			324	4.36
<b>5a</b>	1674	1604	1695		277	4.14
<b>5b</b>	1671	1602		2195	271	3.97
<b>6b</b>		1620		2180	326	4.05
		1574				
<b>8</b>	1675	1600	1680		268	4.12
<b>9</b>		1640	1690	2180		
		1580				

<sup>5)</sup> F. Micheel und M. Albers, Liebigs Ann. Chem. **581**, 225 (1953).

<sup>6)</sup> W. Flitsch, Chem. Ber. **97**, 1548 (1968).

Die 6-Ring-Lactamgruppe in **5a** und **b** wird schon durch die IR-Spektren bewiesen ( $\nu_{\text{CO, Lactam}}$  1674 bzw. 1671/cm).

Tab. 2. NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen

	--C=CH--	Ring- protonen	H am Brücken- C-Atom	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 1) -CH <sub>2</sub> - 2) -CH <sub>3</sub>	Lösungsmittel
<b>1</b>		7.0–8.5	5.57		CDCl <sub>3</sub>
<b>2</b>		7.3–8.7	6.07		CDCl <sub>3</sub>
<b>7</b>		7.2–8.7	6.15		CDCl <sub>3</sub>
<b>3a</b>	3.77	6.2–8.6	5.74	1) 6.03 2) 8.82	CS <sub>2</sub>
<b>3b</b>	4.18	6.6–8.7	5.61		CDCl <sub>3</sub>
<b>5a</b>	2.98	6.1–8.7	6.10	1) 5.88 2) 8.77	CDCl <sub>3</sub>
<b>5b</b>	3.55	6.8–8.8	6.15		CDCl <sub>3</sub>
<b>4a</b>	4.45	6.1–8.9	5.90	1) 5.82 2) 8.70	CDCl <sub>3</sub>
<b>4b</b>	5.38	6.3–8.8	5.55		CDCl <sub>3</sub>
<b>6b</b>	4.84 5.25	6.7–8.7	6.34		CDCl <sub>3</sub>
<b>8</b>	4.72	a 6.75 b 8.15 c 7.40		1) 5.87 2) 8.75	CDCl <sub>3</sub>
<b>9</b>	4.70 5.23	6.1–9.0	5.75	1) 5.84 2) 8.74	CDCl <sub>3</sub>

**4a** und **b** sind, da in den NMR-Spektren für das olefinische Proton nur ein Signal auftritt, symmetrisch. Die Formeln **4a** und **b** geben die sterischen Verhältnisse richtig an.

Die „*trans*“-Konfiguration an der Doppelbindung der Enamidester **3** und **5** folgt aus der Lage des Signals für das olefinische Proton. Dieses wird, wie ein Vergleich mit den Verbindungen **4**, **6** und **8** zeigt, durch die benachbarte Amid-Carbonylgruppe nach tiefem Feld verschoben. Die *trans*-ständigen Ester- und Nitril-Gruppen in den Verbindungen **3**, **4**, **5**, **6** und **9** verursachen zudem eine Verbreiterung des Bereichs für die Ringprotonen, wie ein Vergleich mit den NMR-Spektren der Imide **1** und **2** zeigt.

Wir danken dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

Die allgemeinen Verfahren sind vorstehend beschrieben<sup>1)</sup>. Im Gegensatz hierzu wurden die Dünnschichtchromatogramme mit Joddampf entwickelt.

2.8-Bis-äthoxycarbonylmethylen-1-aza-bicyclo[3.3.0]octan (**4a**) und 2-Äthoxycarbonylmethylen-1-aza-bicyclo[3.3.0]octanon-(8) (**3a**): 1.40 g 1-Aza-bicyclo[3.3.0]octandion-(2.8) (**1**) und 7.00 g Triphenylphosphin-äthoxycarbonylmethylen wurden in einer geschlossenen Ampulle unter Stickstoff 4 Stdn. auf 200° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Äther aufge-

nommen, von ungelöstem Triphenylphosphinoxid abfiltriert und an Kieselgel (unter 0.08 mm; Fa. Merck) chromatographiert.

Fraktion 1 ( $R_F$  0.60): 140 mg (5%) **4a**, Schmp. 134–135° aus Methanol.

$C_{15}H_{21}NO_4$  (279.3) Ber. C 64.50 H 7.58 N 5.01 Gef. C 64.88 H 7.80 N 5.05

Fraktion 2 ( $R_F$  0.40): 250 mg (44%) **3a**, Schmp. 82° aus Benzin (84°S).

9-Äthoxycarbonylmethylen-1-aza-bicyclo[4.3.0]nonanon-(2) (**5a**): 1.53 g 1-Aza-bicyclo[4.3.0]nonandion-(2.9) (**2**) und 7.00 g Triphenylphosphin-äthoxycarbonylmethylen wurden in der angegebenen Weise 4 Stdn. auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Benzol/Essigester/Äther (1:1:1) an Kieselgel chromatographiert ( $R_F$  0.40). Ausb. 1.10 g (50%), Schmp. 102° aus Methanol.

$C_{12}H_{17}NO_3$  (223.3) Ber. C 64.53 H 7.67 N 6.27 Gef. C 64.74 H 7.66 N 6.35

Ein Disubstitutionsprodukt wurde nicht erhalten.

1-Methyl-2-äthoxycarbonylmethylen-piperidon-(6) (**8**): 1.3 g *N*-Methyl-glutarimid wurden mit 7.0 g Triphenylphosphin-äthoxycarbonylmethylen in der beschriebenen Weise umgesetzt und das Reaktionsprodukt in Äther/Essigester/Benzol (1:1:1) an Kieselgel chromatographiert,  $R_F$  0.50. Ausb. 200 mg (11%), Schmp. 65–66° aus Methanol.

$C_{10}H_{15}NO_3$  (197.1) Ber. N 7.10 Gef. N 7.08

2.8-Bis-cyanmethylen-1-aza-bicyclo[3.3.0]octan (**4b**) und 2-Cyanmethylen-1-aza-bicyclo[3.3.0]octanon-(8) (**3b**): 1.4 g 1-Aza-bicyclo[3.3.0]octandion-(2.8) (**1**) wurden mit 6.0 g Triphenylphosphin-cyanmethylen wie oben 4 Stdn. auf 200° erhitzt, das Reaktionsprodukt in Essigester/Äther (2:1) aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert.

Fraktion 1 ( $R_F$  0.60): 600 mg (30%) **4b**, Schmp. 227° aus Methanol.

$C_{11}H_{11}N_3$  (185.1) Ber. C 71.17 H 6.13 N 23.09 Gef. C 71.38 H 6.09 N 23.57

Fraktion 2 ( $R_F$  0.40): 400 mg (37%) **3b** als Öl, das nach längerem Stehenlassen kristallisiert. Schmp. 76–78°.

$C_9H_{10}N_2O$  (162.2) Ber. C 66.65 H 6.22 N 17.27 Gef. C 66.78 H 6.38 N 16.55

2.9-Bis-cyanmethylen-1-aza-bicyclo[4.3.0]nonan (**6b**) und 9-Cyanmethylen-1-aza-bicyclo[4.3.0]nonanon-(2) (**5b**): 0.30 g 1-Aza-bicyclo[4.3.0]nonandion-(2.9) (**2**) und 1.20 g Triphenylphosphin-cyanmethylen wurden wie angegeben 4 Stdn. auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert.

Fraktion 1 ( $R_F$  0.50): 50 mg (24%) **6b**, Schmp. 120–121° aus Methanol.

$C_{12}H_{13}N_3$  (199.1) Ber. C 72.34 H 6.57 N 21.09 Gef. C 72.48 H 6.67 N 21.68

Fraktion 2 ( $R_F$  0.45): 40 mg (23%) **5b**, Schmp. 92.4° aus Essigester/Petroläther.

$C_{10}H_{12}N_2O$  (176.1) Ber. C 68.16 H 6.86 N 15.89 Gef. C 68.07 H 6.97 N 15.86

2-Äthoxycarbonylmethylen-8-cyanmethylen-1-aza-bicyclo[3.3.0]octan (**9**): 1.0 g 2-Äthoxycarbonylmethylen-1-aza-bicyclo[3.3.0]octanon-(8) (**3a**) und 1.5 g Triphenylphosphin-cyanmethylen wurden in der üblichen Weise 5 Stdn. auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, von ungelöstem Triphenylphosphinoxid abfiltriert und an Kieselgel chromatographiert.  $R_F$  0.50, Ausb. 300 mg (26%), Schmp. 76–78° aus Essigester/Petroläther.

$C_{13}H_{16}N_2O_2$  (232.3) Ber. C 67.22 H 6.94 N 12.06 Gef. C 66.93 H 7.10 N 11.73

[196/71]