

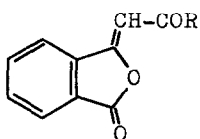
WITTIG-REAKTIONEN AN IMIDEN ¹⁾

W. Flitsch und H. Peters

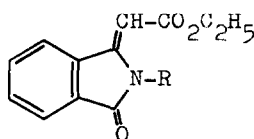
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster

(Received in Germany 10 January 1969; received in UK for publication 17 January 1969)

Phosphinalkylene reagieren mit Carbonsäure-halogeniden, -anhydriden und -estern unter C-Acylierung ²⁾. Eine Ausnahme bildet das Phthalsäureanhydrid, welches mit Triphenylphosphin-acylmethylenen zu Verbindungen I umgesetzt wurde ³⁾.

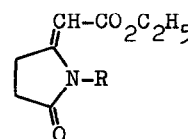


I



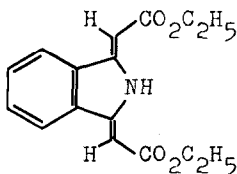
II

II, III a: R=H
b: R=CH₃

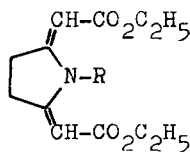


III

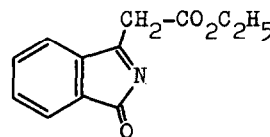
In ähnlicher Weise entstehen aus Phthalimiden und Succinimiden mit Triphenylphosphin-äthoxycarbonylmethylen Enamidester (II, III) und Bis-alkoxycarbonylmethylenimine (IV, V).



IV



V



VI

Die Reaktionen lassen sich wie folgt zusammenfassen ⁴⁾:

1.) Succinimid und Phthalimid, sowie die entsprechenden N-Methyl-derivate reagieren bei etwa 140° mit dem Wittig-Reagens zu Äthoxycarbonylmethylen-laktamen (z.B. IIa, IIb und III), die auch auf anderen Wegen zugänglich sind ⁵⁾.

2.) II und III reagieren in einigen Fällen mit weiterem Triphenylphosphin-äthoxycarbonylmethylen zu Bisäthoxycarbonylmethylen-iminen: Phthalimid und auch IIa konnten zu IV umgesetzt werden, während IIb nicht und III (zu V) nur in geringem Maße reagierten. Succinimid verhielt sich dem Phthalimid analog, als Nebenprodukt entstand Pyrrol-2.5-diessigester ⁶⁾. Der Unterschied zwischen Phthalimid und

N-Methyl-phthalimid bei der Wittig-Reaktion wird wahrscheinlich dadurch verursacht, daß das im ersten Falle intermediär gebildete IIa sich zum sehr reaktiven N-Acyl-imin (VI) isomerisiert, an dem dann die Weiterreaktion erfolgt.

3.) Die Wittig-Reaktion an den beiden N-Methyl-imiden liefert beide möglichen Stereoisomeren ⁴⁾ (cis : trans bei IIb 0.5, bei III 0.3), während mit Phthalimid ausschließlich die thermodynamisch stabilen cis-Isomeren cis-IIa und IV entstehen. Die N-Methyl-äthoxycarbonylmethylen-laktame cis-IIb und cis-III lassen sich nicht thermisch, sondern lediglich mit Säuren in die bei anderen Darstellungsverfahren ausschließlich entstehenden trans-Isomeren ^{4,5)} überführen.

Dagegen wird trans-IIa, das wir aus dem cis-Isomeren durch Bestrahlung in 45 % Ausbeute erhielten, thermisch leicht zum Ausgangsprodukt umgelagert, wobei vermutlich VI als Zwischenstufe auftritt.

Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur:

- 1) IX. Mitteil. in der Reihe Imide und imidähnliche Systeme.
VIII. Mitteil., W.Flitsch u. H.Peters, Chem.Ber. i. Vorbereitung.
- 2) H.J.Bestmann, Angew.Chem. 77, 652 (1965); P.A.Chopard, R.J.G.Searle u. F.H.Devitt, J.Org.Chem. 30, 1015 (1965).
- 3) P.A.Chopard, R.F.Hudson u. R.J.G.Searle, Tetrahedron Letters 1965, 2357.
- 4) Von allen beschriebenen Substanzen liegen befriedigende Analysen vor. Die Zuordnung der Stereoisomeren geschah mittels der IR- und NMR-Spektroskopie: H.Peters, Dissertation Universität Münster, 1968; cis und trans kennzeichnet die Stellung von N-Atom und Estergruppe an der Doppelbindung.
- 5) W.Flitsch u. V.v.Weissenborn, Chem.Ber. 99, 3444 (1966), dort auch ältere Literaturangaben.
- 6) W.Flitsch u. H.Peters, Tetrahedron Letters 1968, 1475. Über die Darstellung des N-Methyl-pyrrol-2.5-diessigesters berichteten schon früher: K.Zeile u. H.H.Hübner, Enzymologia 29, 114 (1965); C.A. 64, 19539 (1966).