

CDI: 530-62-1 / CDT: 41864-22-6 / Benzolthiol: 108-98-5 /
 Ethanethiol: 75-08-1 / 2-Propanethiol: 75-33-2 /
 2-Methyl-2-propanethiol: 75-66-1 / Mercaptoessigsäure: 68-11-1 /
 3-Mercaptopropionsäure: 107-96-0 / 2-Pyridinthiol: 2637-34-5 /
 2-Mercaptoethanol: 60-24-2 / Benzolselenol: 645-96-5 /
 Ethanselenol: 593-69-1 / 2-Propanselenol: 29749-04-0 /
 2-Methyl-2-propanselenol: 34172-59-3 / Selenylessigsäure: 25244-47-7 /
 3-Selenylpropionsäure: 60746-32-9 / 2-Pyridinselenol: 2044-26-0 /
 2-Selenylethanol: 60718-59-4 /
N-Benzoyloxycarbonyl-L-phenylalanin: 1161-13-3

- [1] H. A. Staab u. W. Rohr in W. Foerst: Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1967, Bd. V, S. 53, und dort zitierte Literatur.
- [2] Aliphatische Thiolester (1) werden aus (4) in THF unter Imidazolzusatz oder in DMF aus (4) oder (5) ohne Imidazolzusatz dargestellt; vgl.: W. P. Jencks u. K. Salvesen, J. Am. Chem. Soc. 93, 1419 (1971).
- [3] Von allen Verbindungen liegen befriedigende Elementaranalysen und spektroskopische Daten vor.
- [4] a) D. Scherling, I. Csendes u. Ch. Tamm, Helv. Chim. Acta 59, 914 (1976); b) E. W. Colvin, T. A. Purcell u. R. A. Raphael, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 1031.
- [5] a) H. C. Beyerman, W. M. van der Brink, F. Weygand, A. Prox, W. König, L. Schmidhammer u. E. Nintz, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 84, 213 (1965); b) H.-D. Jakubke, Chem. Ber. 97, 2816 (1964).

Selektive Monofunktionalisierung nicht-konjugierter Diene durch Stickstoffdioxid/Iod-Monoaddition^[**]

Von Volker Jäger und Hans Jürgen Günther^[*]

Professor Robert B. Woodward zum 60. Geburtstag gewidmet

Die selektive Umwandlung einer von zwei oder mehreren gleichartigen funktionellen Gruppen, die durch zwei oder mehr gesättigte Kohlenstoffatome getrennt sind, stellt ein synthetisch

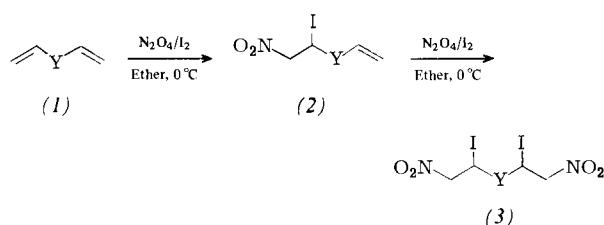


Tabelle 1. NO₂-Iod-Addukte aus 1,n-Dienen [4b].

| Edukt | ---Y--- | NO ₂ /I [Äquival.] | (2) Roh-Ausb. [%] (Gehalt [%]) [a] | (3) Roh-Ausb. [%] (Gehalt [%]) [a] |
|-------|---|----------------------------------|--|--|
| (1a) | $\text{---(CH}_2)_2\text{---}$ | 1.10/1.25 | 99.5 [b] | (<5) [d, e] |
| (1b) | cis-Cyclohexan-1,2-diy1 | 1.04/1.22 | 86.5 [c] | (<5) |
| (1c) | $\text{---(CH}_2)_3\text{---}$ | 1.11/1.25 | 95.5 | (<5) |
| (1d) | $\text{---CH}_2\text{---C(CH}_3)_2\text{---CH}_2\text{---}$ | 1.09/1.65 2.54/2.54 | 96 (<5) | (<5) 90.5 [d] |
| (1e) | $\text{---(CH}_2)_4\text{---}$ | 1.00/1.00 [g] 1.05/1.12 [h] | 81 93 | 9.7 [f] 5.8 [f] |

[a] NMR-spektroskopisch und durch Elementaranalyse des Rohproduktes bestimmt.

[b] Kp ≈ 55°C/0.05 Torr.

[c] Kp ≈ 80°C/0.005 Torr.

[d] Bei Verwendung eines Überschusses an NO₂/Iod, längerer Reaktionszeit und Aufwärmlassen (0→20°C; 12 h) lässt sich die Verbindung isolieren.

[e] Fp = 111°C.

[f] Fp = 92°C (Zers.).

[g] 0.24 mol (1), 0.51 Ether, Einleitdauer 6.5 h.

[h] 0.7 mol (1), 1.51 Ether, Einleitdauer 7 h.

[*] Dr. V. Jäger, Dipl.-Chem. H. J. Günther
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

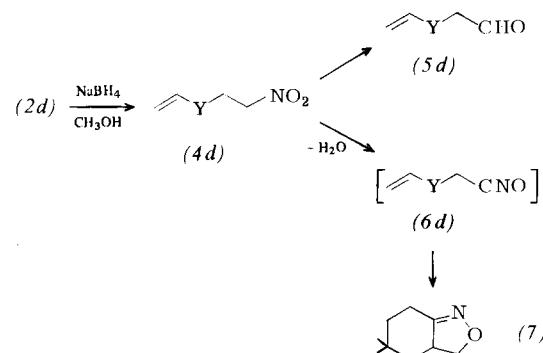
[**] Teil der geplanten Dissertation von H. J. Günther. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

sches Problem dar, das im allgemeinen statistisch^[1] oder durch heterogene Reaktionsführung gelöst^[2] oder umgangen wird^[1].

Im Falle einfacher 1,5-, 1,6- und 1,7-Diene (1) lässt sich eine selektive Monofunktionalisierung durch Umsetzung mit der stöchiometrischen Menge Distickstofftetroxid in Gegenwart von Iod^[3] herbeiführen. Damit sind aus symmetrischen Dienen (1) selektiv die unsymmetrischen Monoaddukte (2) zugänglich. Die Bisaddukte (3) entstehen nur in untergeordnetem Maße^[4a] (siehe Tabelle 1).

Sterische Effekte^[5] oder die Fortpflanzung induktiver (polarer) Effekte^[6] besonders der Nitrogruppe über die C-Kette hinweg dürften für die verminderte Reaktivität der verbliebenen C=C-Doppelbindung kaum verantwortlich sein. Mögliche intramolekulare Wechselwirkungen der Iod/Nitrofunktion mit der C=C-Doppelbindung oder mit Zwischenstufen bleiben zu klären.

Aus den Verbindungen (2) sind ω -Nitroalkene (4), ω -unge-sättigte Aldehyde (5) und (in situ) ω -ungesättigte Nitriloxide (6) nach Varianten bekannter Verfahren leicht erhältlich. Diese Produkte sind als Ausgangsstoffe für intramolekulare 1,3-dipolare Cycloadditionen^[7] von Interesse.



Diese präparativen Möglichkeiten seien am Beispiel einiger Umsetzungen, die von (2d) ausgehen, erläutert^[4b]: (2d) liefert mit Natriumborhydrid in Methanol bei 0 bis 20°C mit 72 %

Ausbeute 4,4-Dimethyl-7-nitro-1-hepten (4d), das mit einer modifizierten Nef-Reaktion^[8] in den Aldehyd (5d) (77 % Ausbeute, Kp = 80°C/15 Torr) übergeführt wird. Dehydratisierung von (4d) mit Phenylisocyanat/Triethylamin/Benzol unter

Rückfluß^[9] in einer Verdünnungsapparatur führt über das ω -ungesättigte Nitriloxid (6d) zum Cycloaddukt (7) (91% Ausbeute, Fp=61°C).

Arbeitsvorschrift

NO₂/Iod-Anlagerung an 1,n-Diene^[3]: In einem Dreihalskolben (Aceton/Trockeneiskühler, Gaseinleitungsrohr, Magnetrührer) wird bei 0°C eine Lösung des Dien mit Iod in Ether (0.15 bis 0.6 mol Dien/1 Ether) hergestellt. Danach leitet man mit einem Argon-Strom Distickstofftetroxid (mit P₂O₅ getrocknet; gewogen nach Abkühlen in einer verschließbaren Kühlflasche) ein, wobei pro Stunde 0.01 bis 0.05 mol (0.9 bis 4.6 g) umgesetzt werden. Anschließend wird [bei (1e) nach Abfiltrieren des ausgefallenen Bisadduktes (3e)] mit 10proz. Natriumthiosulfat-Lösung bis zum Verschwinden der Iodfarbe geschüttelt, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Lösungsmittel und eventuelle Dien-Reste werden im Rotationsverdampfer, dann im Ölumpenvakuum entfernt; es hinterbleiben hellgelbe bis braune Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur nicht sehr beständig sind und daher bei -20°C aufbewahrt werden sollten. (Vorsicht: hautreizend!). – Spektraldaten für (2a): ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.2–5.4 (1 H, m, —CH=), 5.3–4.2 ppm (5 H, =CH₂, —CHI—CH₂NO₂); IR (Film): ν_{NO₂} = 1560, 1375 cm⁻¹.

Eingegangen am 25. Januar,
in veränderter Form am 31. Januar 1977 [Z 664]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 592-42-7 / (1b): 1004-84-8 / (1c): 3070-53-9 / (1d): 22146-18-5 /
(1e): 3710-30-3 / (2a): 61846-88-6 / (2b): 61846-89-7 / (2c): 61846-90-0 /
(2d): 61846-91-1 / (2e): 61846-92-2 / (3a): 61846-93-3 / (3b): 61846-94-4 /
(3c): 61846-95-5 / (3d): 61846-96-6 / (3e): 61846-97-7 / (4d): 61846-98-8 /
(5d): 61846-99-9 / (6d): 61847-00-5 / (7): 61847-01-6 / N₂O₄: 10544-72-6 /
I₂: 7553-56-2

ein Mono-/Bisaddukt-Verhältnis von ≈ 30:67! W. G. McMillan, J. Am. Chem. Soc. 79, 4838 (1957); b) die Strukturen der hergestellten Verbindungen sind durch IR-Spektren, ¹H- und (zumeist) ¹³C-NMR-Spektren sowie durch korrekte Elementaranalysen [Ausnahme (1b) mit Abweichungen bis 0.6%] gesichert.

- [5] M. Charton, J. Am. Chem. Soc. 97, 1552, 3691, 3694 (1975), und dort zitierte Literatur.
- [6] P. E. Peterson, D. M. Chevli, J. Org. Chem. 39, 3684 (1974), und dort zitierte Literatur.
- [7] Übersichten: A. Padwa, Angew. Chem. 88, 131 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 123 (1976); W. Oppolzer, Angew. Chem. 89, 10 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 10 (1977).
- [8] Vgl. R. M. Jacobson, Tetrahedron Lett. 1974, 3215.
- [9] T. Mukaiyama, T. Hoshino, J. Am. Chem. Soc. 82, 5339 (1960).

Palladium(0)-katalysierte [2σ+2π]-Cycloadditionen von Methylenecyclopropan an Alkene

Von Paul Binger und Ulf Schuchardt^[*]

Katalysierte Codimerisationen des Methylenecyclopropan (1) mit Alkenen zu [2π+2π]- und [2σ+2π]-Cycloaddukten gelangen bisher nur mit Nickel(0)-Verbindungen^[1,2]. Neben Cyclobutan-Derivaten^[2] entstehen dabei unter Öffnung des Dreirings in Nachbarschaft zur Doppelbindung Methylenecyclopantan-Derivate vom Typ (3)^[1].

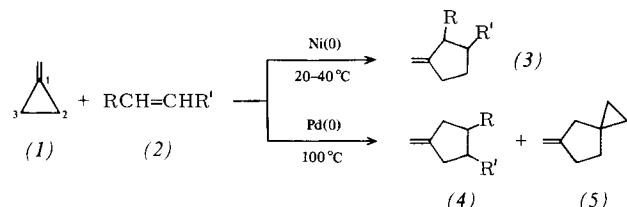


Tabelle 1. Palladium(0)-katalysierte [2σ+2π]-Cycloadditionen von (1) an die Alkene (2) zu Methylenecyclopantan-Derivaten (4), 5-Methylen-spiro[2.4]heptan (5) und Oligomeren. Der Katalysator wurde aus Bis(pentandionato)palladium, Triisopropylphosphoran und Ethoxydiethylaluminium (1:1:2) in Benzol (a-d) oder im betreffenden Alken (e-g) dargestellt. Die Versuche wurden im Bombenrohr bei Molverhältnissen (1):(2) = 1:1 durchgeführt; Umsatz von (1): >90 %.

| R | R' | Reaktions-Temp. [°C] | Zeit [h] | rel. Ausbeute [%] | | Bemerkungen |
|---|---|---|-------------|-------------------|-----|--------------------------------|
| | | | | (4) [a] | (5) | |
| a | (2a)≡(1) | 100 | 4 | — | 94 | 6 |
| b | [b] | 100 | 1 | 78 | 21 | 1 (4b): nur exo |
| c | H [c] | 115 | ≈ 6 | 23 | 72 | 5 |
| d | CO ₂ CH ₃ [d] | 100 | 3 | 51 | 3 | 46 |
| e | CH ₃ | 100 | 18 | 43 | 50 | 7 (4e): wahrscheinlich trans |
| f | CO ₂ CH ₃ | 100 | 18 | 77 | 23 | — (4f): 60 % trans, 40 % cis |
| g | CO ₂ C ₂ H ₅ | CO ₂ C ₂ H ₅ trans | 100 | 18 | 88 | 4 — (4g): 88 % trans, 12 % cis |

[a] Alle Codimere (4) wurden spektroskopisch (MS, IR, ¹H-NMR) identifiziert.



[c] Mit überschüssigem Ethylen im 200ml-V2A-Stahlautoklaven.

[d] Bei 20 % Umsatz von (1) abgebrochen, da (2d) polymerisiert.

- [1] Ein Beispiel ist die Esterdifferenzierung bei der Vitamin-B₁₂-Synthese: R. B. Woodward, Pure Appl. Chem. 33, 145 (1973), und dort zitierte Literatur.
- [2] Beispieleweise mit Festphasen-Reagentien: C. C. Leznoff, Chem. Soc. Rev. 3, 65 (1974), und dort zitierte Literatur.
- [3] Mit Monoalkenen oder -alkinen: T. E. Stevens, W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc. 80, 338 (1956); V. Jäger, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1970; V. Jäger, H. G. Vieh, Angew. Chem. 81, 259 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 273 (1969).
- [4] a) Für irreversible, konkurrierende Folgereaktionen 2. Ordnung erwartet man bei gleicher C=C-Reaktivität in (1) und (2) nach 97% Umsatz

Die ausschließliche [2σ+2π]-Cycloaddition von (1) mit Alkenen (2) wurde nun an Palladium(0)-Katalysatoren gefunden, wobei im Gegensatz zu den Nickel(0)-katalysierten Reaktionen der Dreiring zwischen C-2 und C-3 geöffnet wird.

Man erhält bei 100–115°C die Methylenecyclopantan-Derivate (4) (vgl. Tabelle 1), wobei pro mol Pd bis zu 300 mol

[*] Dr. P. Binger und Dr. U. Schuchardt
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 4330 Mülheim/Ruhr