

Rückfluß^[9] in einer Verdünnungsapparatur führt über das ω -ungesättigte Nitroxid (6d) zum Cycloaddukt (7) (91% Ausbeute, $F_p = 61^\circ\text{C}$).

Arbeitsvorschrift

NO_2/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 P_2O_5 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 CaCl_2 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): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.2\text{--}5.4$ (1 H, m, $-\text{CH}=\text{}$), 5.3–4.2 ppm (5 H, $=\text{CH}_2$, $-\text{CHI}-\text{CH}_2\text{NO}_2$); IR (Film): $\nu_{\text{NO}_2} = 1560, 1375 \text{ cm}^{-1}$.

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 / N_2O_4 : 10544-72-6 /
 I_2 : 7553-56-2

ein Mono-/Bisaddukt-Verhältnis von $\approx 30:67$! W. G. McMillan, J. Am. Chem. Soc. 79, 4838 (1957); b) die Strukturen der hergestellten Verbindungen sind durch IR-Spektren, ^1H - und (zumeist) $^{13}\text{C-NMR}$ -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 $[2\sigma+2\pi]$ -Cycloadditionen von Methylencyclopropan an Alkene

Von Paul Binger und Ulf Schuchardt^[*]

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

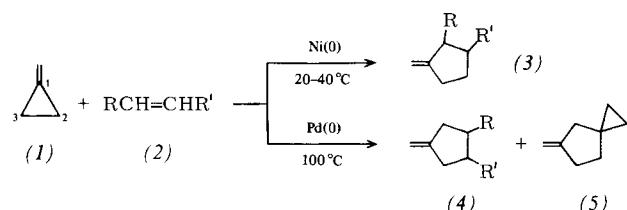


Tabelle 1. Palladium(0)-katalysierte $[2\sigma+2\pi]$ -Cycloadditionen von (1) an die Alkene (2) zu Methylencyclopantan-Derivaten (4), 5-Methylen-spiro[2.4]heptan (5) und Oligomeren. Der Katalysator wurde aus Bis(pentandionato)palladium, Triisopropylphosphan und Ethoxydiethylaluminium (1:1:2) in Benzol (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 |
| c | H | 115 [c] | ≈ 6 | 23 | 72 | 5 |
| d | H | CO ₂ CH ₃ [d] | 100 | 3 | 51 | 3 46 |
| e | CH ₃ | CO ₂ CH ₃ <i>trans</i> | 100 | 18 | 43 | 50 7 |
| f | CO ₂ CH ₃ | CO ₂ CH ₃ <i>cis</i> | 100 | 18 | 77 | 23 — |
| g | CO ₂ C ₂ H ₅ | CO ₂ C ₂ H ₅ <i>trans</i> | 100 | 18 | 88 | 4 — |

[a] Alle Codimere (4) wurden spektroskopisch (MS, IR, $^1\text{H-NMR}$) 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] Beispielsweise 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 $[2\sigma+2\pi]$ -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 Methylencyclopantan-Derivate (4) (vgl. Tabelle 1), wobei pro mol Pd bis zu 300 mol

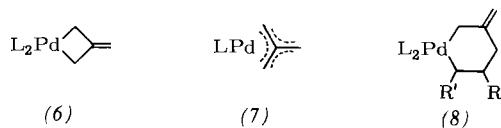
[*] Dr. P. Binger und Dr. U. Schuchardt
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 4330 Mülheim/Ruhr

(1) umgesetzt werden. In Konkurrenz zu dieser Codimerisation steht immer die Cyclodimerisation von (1), die 5-Methylen-spiro[2.4]heptan (5) liefert. Andere Produkte treten praktisch nicht auf.

Nicht geeignet für diese neue Codimerisation mit (1) sind 1- oder 2-Alkene (Ausnahme: Ethylen) sowie Cycloalkene ohne gespannte Doppelbindung, z. B. Cyclopenten.

Als Palladium(0)-Katalysatoren sind neben 1:1-Gemischen von Bis(dibenzylidenaceton)palladium^[3] und einem Trialkylphosphan, insbesondere Triisopropylphosphan, vor allem in situ gewonnene Palladium(0)-Verbindungen geeignet (siehe Tabelle 1).

Die hier beschriebenen katalytischen Cycloadditionen dürfen über Pallada-cyclobutane vom Typ (6)⁴¹ und über Pallada-cyclohexane vom Typ (8) verlaufen.



Wie Versuche mit 1-Methyl-2-methylencyclopropan zeigen, lagert sich (6) ab 120°C mit merklicher Geschwindigkeit in einen Komplex vom Typ (7) um. Erst oberhalb dieser Temperatur entstehen nämlich vermehrt Methylen- und Ethylenidencyclopentan-Derivate^[5].

Methylenecyclopentan (4c)

In einem 200ml-V2A-Stahlautoklaven werden zu einer Lösung von 0.61 g (2 mmol) Bis(pentandionato)palladium 0.32 g (2 mmol) Triisopropylphosphan und 0.52 g (4 mmol) Ethoxydiethylaluminium in 20ml Benzol bei -78°C 40 g (0.74 mol) (1) gegeben. Anschließend werden bei Raumtemperatur 120 atm Ethylen (2c) aufgepreßt. Nach 6 h Schütteln bei 115°C ist der Druck von maximal 630 atm auf 380 atm gefallen. Man fängt 291 überschüssiges Ethylen (GC) im Gasometer auf und destilliert 55.3 g farblose Flüssigkeit vom Kp bis $25^{\circ}\text{C}/14$ Torr über; GC-Analyse: 29.6 % Benzol, 22.6 % (4c), 46.4 % (5), 3.3 g zäher, schwarzer Rückstand.

cis- und trans-4-Methylen-1,2-cyclopentandicarbonsäuredimethylester (4f)

In einem Bombenrohr mit Schraubverschluß werden bei -78°C 6.5 g (0.12 mol) (1) zu einer Lösung von 0.3 g (1 mmol) Bis(pentandionato)palladium, 0.16 g (1 mmol) Triisopropylphosphan und 0.26 g (2 mmol) Ethoxydiethylaluminium in 17.25 g (0.12 mol) Maleinsäuredimethylester (2f) gegeben. Das verschlossene Bombenrohr wird 18 h auf 100°C erhitzt, wobei eine Volumenkontraktion von 4 ml eintritt. Man öffnet das Bombenrohr bei -78°C und füllt 24.5 g gelbe Lösung aus. Fraktionierende Destillation ergibt 1.7 g vom Kp bis $25^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr mit (GC) 73.8 % (5) und 17.6 % (2f) [Rest (8.8 %) sieben unbekannte Peaks] und 18.7 g vom $\text{Kp}=51-55^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr mit (GC) 5.6 % (2f), 51.1 % *trans*-(4f) und 33.7 % *cis*-(4f) [Rest (9.6 %) zehn unbekannte Peaks].

Eingegangen am 12. April 1976 [Z 476]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] R. Noyori, T. Odagi u. H. Takaya, J. Am. Chem. Soc. 92, 5780 (1970);
R. Noyori, Y. Kungai, I. Umeda u. H. Takaya, *ibid.* 94, 4018 (1972).
 - [2] P. Binger, Angew. Chem. 84, 352 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 309 (1972); Synthesis 1973, 427; R. Noyori, T. Ishigami, N. Hayashi u. H. Takaya, J. Am. Chem. Soc. 95, 1674 (1973).
 - [3] a) Y. Takahashi, T. Ito, S. Sakai u. Y. Ishii, J. Chem. Soc. D 1970, 1065;
b) T. Urai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnet u. J. A. Ibers, J. Organomet. Chem. 65, 253 (1974).
 - [4] A. C. Day u. J. T. Powell, Chem. Commun. 1968, 1241.
 - [5] P. Binger u. U. Schuchardt, unveröffentlicht.

N-(Trimethylsilyl)aminosäure-trimethylsilylester als Reagentien zur gerichteten Selbstkondensation von Methylketonen unter milden Bedingungen^[**]

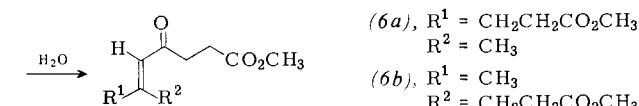
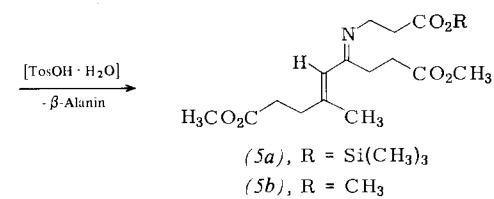
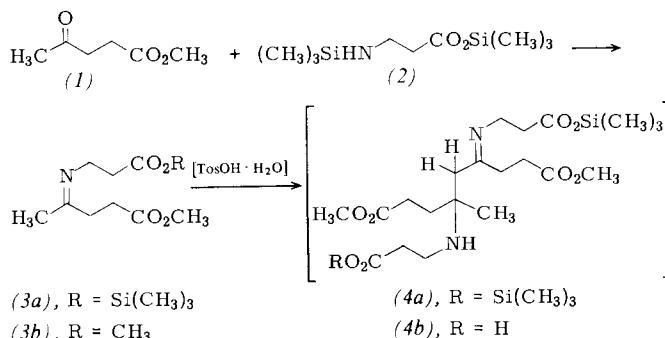
Von Günter Schulz und Wolfgang Stegliche^[*]

Die Selbstkondensation von Methylketonen zu α,β -ungesättigten Dimeren erfordert im allgemeinen stark alkalische oder saure Bedingungen^[1]. Bei Verwendung von sek. Aminen ist selbst bei *n*-Alkylmethylketonen mehrtägiges Kochen in Benzol notwendig^[2]. Wir fanden, daß die Reaktion mit *N*-(Trimethylsilyl)aminosäure-trimethylsilylestern unter äußerst milden Bedingungen gelingt.

Versetzt man Lävulinsäuremethylester (1) mit 1.5 Äquivalennten *N*-(Trimethylsilyl)- β -alanin-trimethylsilylester (2)^[3] und einigen Körnchen *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat, so fallen nach kurzer Zeit unter Selbsterwärmung 0.5 Äquivalente β -Alanin aus. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum bildet sich dabei quantitativ das Ketimin (3a)^[4] [in CCl₄: δ = 0.26 ppm (s, 9 H); 1.86 (s, 3 H); 2.47 (s, 4 H); 2.53 (t, 2 H); 3.40 (t, 2 H); 3.58 (s, 3 H)].

Gibt man nun 0.1 Äquivalent *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat hinzu und erwärmt 5 h auf 80°C, so sind neben den Signalen von nicht umgesetztem (3a) und Hexamethyldisiloxan nur die des Kondensationsproduktes (5a) zu sehen [in CCl_4 sind für (5a) $\delta = 1.63$ ppm (s, 3H) und 5.63 (breites s, 1 H) charakteristisch].

Nach Verrühren mit Wasser kann das α , β -ungesättigte Keton als 4:1-Gemisch der Stereoisomere (*6a*) und (*6b*) mit 58 % Ausbeute isoliert werden [Kp = 140°C/0.05 Torr (Kugelrohrdestillation); IR (CCl₄): 1740 (breit), 1695, 1630 cm⁻¹; ¹H-NMR (CCl₄) von (*6a*): δ = 2.14 ppm (d, 3 H); 2.78 (s, 4 H); 2.81 (dd, 2 H); 3.01 (dd, 2 H); 3.64 (s, 6 H); 6.07 (breites s, 1 H); ¹H-NMR (CCl₄) von (*6b*): δ = 1.91 ppm (d, 3 H) statt 2.14 (d, 3 H), sonst wie bei (*6a*)].



[*] Dipl.-Chem. G. Schulz, Prof. Dr. W. Steglich
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.