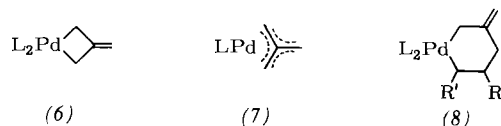


(1) umgesetzt werden. In Konkurrenz zu dieser Codimerisation steht immer die Cyclodimerisation von (1), die 5-Methylen-spiro[2.4]heptan (5) liefert. Andere Produkte treten praktisch nicht auf.

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(dibenzylidenacetone)palladium^[3] und einem Trialkylphosphan, insbesondere Triisopropylphosphan, vor allem in situ gewonnene Palladium(0)-Verbindungen geeignet (siehe Tabelle 1).

Die hier beschriebenen katalytischen Cycloadditionen dürften über Pallada-cyclobutane vom Typ (6)^[4] 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 Ethylidencyclopentan-Derivate^[5].

Methylencyclopentan (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 20 ml 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 29 l überschüssiges Ethylen (GC) im Gasometer auf und destilliert 55.3 g farblose Flüssigkeit vom Kp bis 25°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°C/0.02 Torr mit (GC) 73.8 % (5) und 17.6 % (2f) [Rest (8.8 %) sieben unbekannte Peaks] und 18.7 g vom Kp=51–55°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. Kumagai, 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. Ukai, 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^[**]

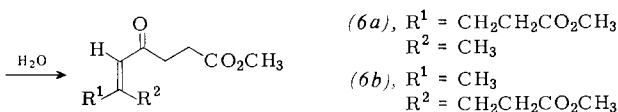
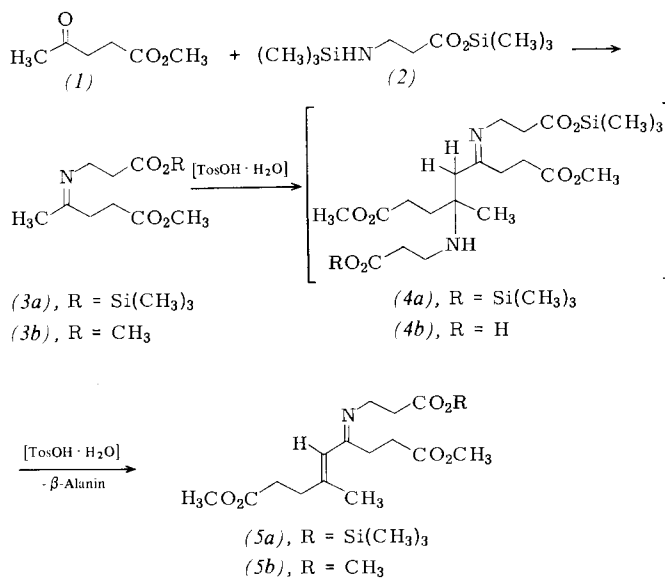
Von Günter Schulz und Wolfgang Steglich^[*]

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-trimethylsilylester unter äußerst milden Bedingungen gelingt.

Versetzt man Lävulinsäuremethylester (1) mit 1.5 Äquivalenten *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 CCl₄ sind für (5a) δ =1.63 ppm (s, 3 H) 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)].



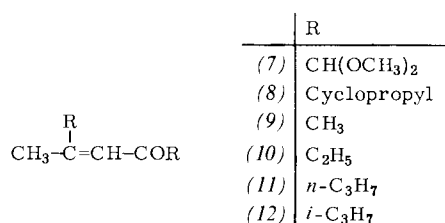
[*] Dipl.-Chem. G. Schulz, Prof. Dr. W. Steglich
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

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

Die Reaktion verläuft regioselektiv unter ausschließlicher Beteiligung der Acetylgruppe. Mit basischen Kondensationsmitteln wie Natriummethanolat reagiert dagegen die Estergruppe von (1)^[5].

Der hier beschriebenen Selbstkondensation liegt keine einfache säurekatalysierte Ketimin-Dimerisierung^[2] zugrunde, denn die Protonierung des Ketimins (3a) mit wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure, die mit Triethylamin wieder rückgängig gemacht werden kann, führt nicht zum Kondensationsprodukt (5a). Offenbar ist die Abspaltung der Silylgruppe aus (4a) zu (4b) wichtig, da anschließend die zur Kondensation benötigte Aminkomponente irreversibel als energiearmes Betain abgespalten werden kann. Diese Vorstellung wird dadurch gestützt, daß (1) mit *N*-(Trimethylsilyl)- β -alanin-methylester zum Ketimin (3b) reagiert, das auch in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat keine Tendenz zur Bildung des Dimers (5b) zeigt.

Mit (2) können auch Methylglyoxal-dimethylacetal und Cyclopropylmethylketon zu den ungesättigten Ketonen (7) bzw. (8) kondensiert werden (Ausbeuten: 49 bzw. 23 %). Die Mengenverhältnisse der (*Z*)- und (*E*)-Isomere betragen 1:20 bzw. 1:3. Die Kondensation gelingt auch mit pertrimethylsilylierten α -Aminosäuren^[6]. So liefert *N*-(Trimethylsilyl)glycintrimethylsilylester mit Aceton, Methyl-*n*-propylketon und Methylisopropylketon ausschließlich die α,β -ungesättigten Ketone (9) bis (12) mit Ausbeuten von 30 bis 70 % (nicht optimiert), wobei stets das (*E*)-Isomer überwiegt.



Arbeitsvorschrift

Synthese von (7): 2.03 g Methylglyoxal-dimethylacetal werden mit 6.00 g (2) in 5 ml wasserfreiem CHCl₃ gerührt. Nach kurzer Zeit erwärmt sich das Gemisch, und β -Alanin fällt aus. Nach 5 min versetzt man mit 0.14 g *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat und erwärmt 3 h auf 85°C (Badtemperatur). Nach Verteilen zwischen Wasser und CH₂Cl₂ wird die entwässerte organische Phase eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr (110°C/0.05 Torr) destilliert. Ausbeute: 0.92 g (49 %), farbloses Öl; IR (CCl₄): 1705, 1640 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃), (*E*)-(7): δ =2.12 ppm (d, J=2 Hz, 3 H); 3.31 (s, 6 H); 3.43 (s, 6 H); 4.52 (s, 1 H); 4.64 (breites s, 1 H); 6.68 (pentett, J=2 Hz, 1 H); (*Z*)-(7): δ =1.92 ppm (d, J=2 Hz, 3 H) statt 2.12 (d, J=2 Hz, 3 H).

Eingegangen am 28. Oktober 1976 [Z 596a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 624-45-3 / (2): 17891-86-0 / (3a): 61010-40-0 / (3b): 61010-41-1 / (5a): 61010-42-2 / (6a): 61010-43-3 / (6b): 61010-44-4 / (*Z*)-(7): 61010-45-5 / (*E*)-(7): 61010-46-6 / (*Z*)-(8): 37714-95-7 / (*E*)-(8): 37715-04-1 / (9): 141-79-7 / (10): 20685-44-3 / (11): 22287-10-1 / (12): 61010-47-7 / *p*-Toluolsulfonsäure: 104-15-4 / *N*-(Trimethylsilyl)- β -alaninmethylester: 61010-48-8 / Methylglyoxal-dimethylacetal: 6342-56-9 / Cyclopropylmethylketon: 765-43-5 / *N*-(Trimethylsilyl)glycintrimethylsilylester: 7364-42-3 / Aceton: 67-64-1 / Methyl-*n*-propylketon: 78-93-3 / Methyl-*i*-propylketon: 107-87-9 / Methylisopropylketon: 563-80-4

- [1] H. O. House: Modern Synthetic Reactions. 2. Aufl., Benjamin, Menlo Park, Calif. 1972, S. 629ff.; J. Mathieu und J. Weill-Raynal: Formation of C—C Bonds. Thieme, Stuttgart 1975, Bd. II, S. 542.
[2] P. Madsen u. S.-O. Lawesson, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 85, 753 (1966).

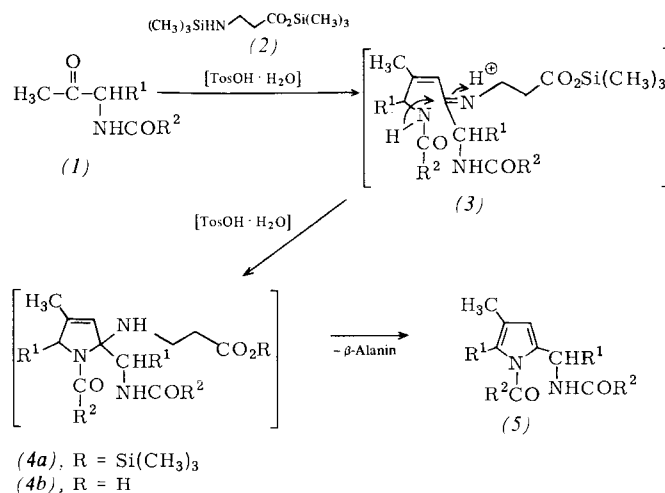
- [3] H. R. Kricheldorf u. M. Fehle, Synthesis 1974, 420.
[4] R. Comi, R. W. Franck, R. Reitano u. S. Weinreb, Tetrahedron Lett. 1973, 3107. Die Stöchiometrie der Ketiminbildung folgt der Gleichung: (1) + 1.5 (2) \rightarrow (3) + 0.5 H₃N⁺CH₂CH₂CO₂⁻ + [(CH₃)₃Si]₂O.
[5] R. P. Evstigneeva, V. A. Glybina, E. V. Okart u. N. A. Preobrazhenskii, Zh. Obshch. Khim. 30, 2261 (1960); N. V. Zotchik, L. D. Miroshnichenko, R. P. Evstigneeva u. N. A. Preobrazhenskii, ibid. 32, 2823 (1962).
[6] L. Birkhofer u. A. Ritter, Chem. Ber. 93, 424 (1960).

Kondensation von α -Acylaminoalkyl-methylketonen zu *N*-Acylpyrrolen^[**]

Von Günter Schulz und Wolfgang Steglich^[*]

Wir haben *N*-(Trimethylsilyl)- β -alanin-trimethylsilylester (2) als neues Reagens zur Selbstkondensation von Methylketonen beschrieben^[1]. Dieses Reagens ist auch zur Darstellung von *N*-Acylpyrrolen aus α -Acylaminoalkyl-methylketonen (1) geeignet, die aus α -Aminosäuren mit Acetanhydrid/4-(Dimethylamino)pyridin leicht zugänglich sind^[2].

Man suspendiert (1) in 1.5 Äquivalenten (2) und versetzt mit einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat. Nach kurzem Erwärmen geht (1) in Lösung, und β -Alanin fällt aus. Es wird weiteres *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat zugegeben und mehrere h auf 80°C erwärmt^[1]. Die gebildeten *N*-Acylpyrrole (5) werden gegebenenfalls durch Filtration über Kieselgel vom nicht umgesetzten Ausgangsstoff befreit.



| | R ¹ | R ² | Ausb. [%] | Fp [°C] |
|----------|---|-------------------------------|-----------|---------|
| (5a) [4] | H | CH ₃ | 55 | 95 |
| (5b) | CH ₃ | CH ₃ | 60 | 139 |
| (5c) | CH ₃ | C ₆ H ₅ | 75 | 121 |
| (5d) | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | CH ₃ | 40 | Öl |

Die Konstitution der Acylpyrrole (5) ergibt sich aus der Elementaranalyse, den Massenspektren sowie aus den IR- und ¹H-NMR-Spektren [IR in KBr^[3]: ν_{CO} =1700–1690 und 1640–1630 cm⁻¹, ν_{NH} =3280–3260 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃) von (5a): δ =1.94 ppm (s, 3 H); 2.03 (s, 3 H); 2.51 (s, 3 H); 4.47 (d, J=6 Hz, 1 H); 6.13 (breites s, 1 H); 6.4–6.9 (Berg, 1 H); 6.79 (breites s, 1 H)].

[*] 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.