



a, R = H; b, R = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-CO; c, R = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C

Trotz der beträchtlichen kinetischen Stabilität bildet **2b** in Lösung mit *N*-Alkyl- und *N*-Aryl-maleinsäure-imiden – ebenso wie **2a**<sup>[1,2]</sup> – Diels-Alder-Addukte; durch fraktionierende Aufarbeitung werden Ausbeuten bis 95% erzielt. Die *endo*-Form der 1:1-Addukte ist wegen der reversibel verlaufenden Cycloaddition thermolabil, die *exo*-Form ist thermostabil. Reaktionen mit *N,N*-Dienophilen (unter anderem Azodicarbonsäuredimethylester) verlaufen ebenso wie Umsetzungen mit aktivierten Alkinen (z. B. Acetylen-dicarbonsäuredimethylester) weniger übersichtlich. Eine Umpolung der Regioselektivität von Additionsreaktionen findet nicht statt; trotz der unsymmetrischen Substitution des *o*-chinoiden 10 $\pi$ -Systems tritt keine substituierende En-Reaktion ein.

Tabelle 1 (Auszug). Einige physikalische Daten von **2b**.

Fp = 115°C; <sup>1</sup>H-NMR (DCCl<sub>4</sub>/300 MHz):  $\delta$  = 1.43 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.20 (ddd, *J* = 2.0 Hz, 0.9 Hz, 3.0 Hz; H-1), 7.35 (ddd, *J* = 2.0 Hz, 1.0 Hz, 3.0 Hz; H-3), 7.39 (dd, *J* = 9.1 Hz, 1.4 Hz; H-6), 7.57 (ddd, *J* = 9.1 Hz, 1.0 Hz, 1.0 Hz; H-7), 8.21 (ddd, *J* = 1.4 Hz, 1.0 Hz, 0.9 Hz; H-4), 9.8–10.7 (br., NH); MS (70 eV, 150°C): *m/z* (Auswahl) 201 (81%, M<sup>+</sup>), 144 (100%, M<sup>+</sup> – C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

Die enorme Stabilisierung der 2*H*-Isoindol-Form **2** dürfte auf der elektronischen Wechselwirkung zwischen der Carbonyl-Gruppe am sechsgliedrigen und der NH-Gruppe im fünfgliedrigen Ring beruhen. Eine *tert*-Butylgruppe in 5-Stellung reicht dagegen nicht aus, um ein 2*H*-Isoindol (**2c**) isolierbar zu machen; der spektroskopische Nachweis von **2c** in Lösung gelingt aber ebenso wie der chemische Nachweis mit aktivierten Dienophilen durch Diels-Alder-Reaktionen. Die *tert*-Butylgruppe hat demnach in 5-Stellung nicht die gleiche stabilisierende Wirkung wie in 2-Stellung am Heteroatom<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 9. März 1982 [Z 158]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1460–1472

[1] R. Kreher, J. Seubert, Z. Naturforsch. B 20 (1965) 75.

[2] Übersicht: a) R. T. Brown, J. A. Joule, P. G. Sammes in D. Barton, W. Ollis, P. G. Sammes: Comprehensive Organic Chemistry, Vol. 4, S. 477, Pergamon Press, Oxford 1979; b) R. Bonnett, S. A. North, Adv. Heterocycl. Chem. 29 (1981) 341.

[3] R. Kreher, G. Use, Z. Naturforsch. B 31 (1976) 1635.

[10] R. Kreher, G. Use, Angew. Chem. 92 (1980) 309; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19 (1980) 320.

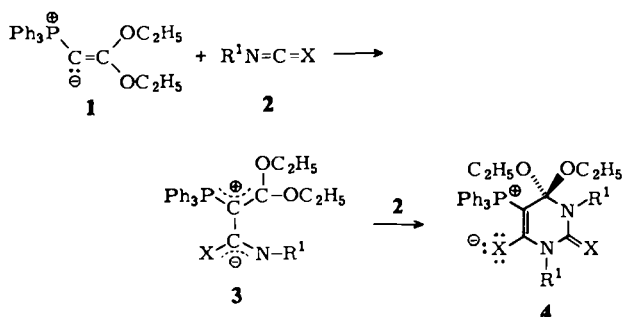
## Regioselektive 5-*exo-trig*-Cyclisierung bei der Umsetzung von [Bis(ethylthio)vinyliden]triphenylphosphoran mit Heteroallen

Von Hans Jürgen Bestmann\* und Kurt Roth

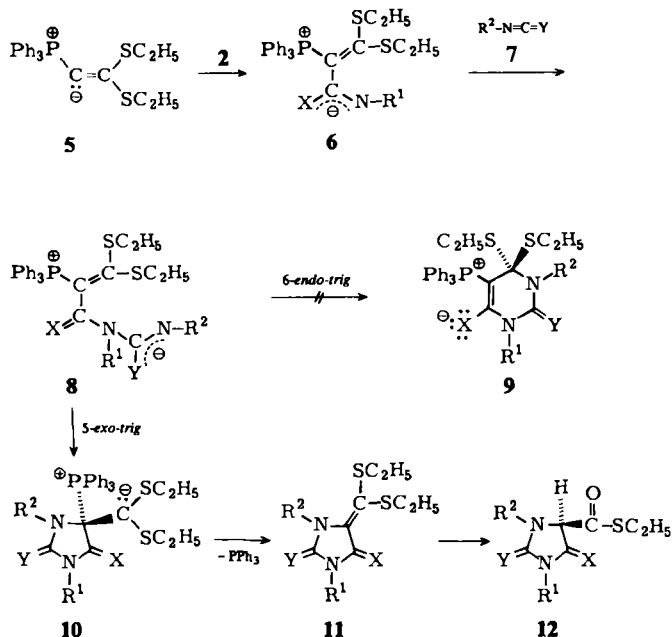
Professor Georg Wittig zum 85. Geburtstag gewidmet

(Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran **1** reagiert mit Heteroallen **2** (X = O, S) im Molverhältnis 1:2 über die

Zwischenstufe **3** zu Pyrimidin-Derivaten **4**<sup>[1]</sup>. [Bis(ethylthio)vinyliden]triphenylphosphoran **5**<sup>[2]</sup> sollte analog mit **2** (**2** = **7**) über die Zwischenstufe **6** Betaine **8** bilden. Aufgrund unserer früheren Befunde<sup>[2]</sup> war zu erwarten, daß



anders als bei den Ethoxyverbindungen ausgehend von **8** zwei Cyclisierungswege eingeschlagen werden können: a) 6-*endo-trig*-Ringschluß zu **9** und b) 5-*exo-trig*-Ringschluß zu **10**<sup>[3]</sup>. Der Weg zu **10** ist dadurch möglich, daß die Schwefelatome imstande sind, die negative Ladung am  $\beta$ -C-Atom (relativ zum Phosphor) zu stabilisieren<sup>[2]</sup>. Als ElcB-Eliminierungszwischenstufe verliert **10** Triphenylphosphan unter Bildung von **11**. Nach Modelluntersuchungen sollte der Bürgi-Dunitz-Lehn-Weg<sup>[4]</sup> der Annäherung des nucleophilen N-Atoms in **8** an die trigonalen C-Atome der Doppelbindung für die 5-*exo*- energetisch wesentlich günstiger (spannungsärmer) als für die 6-*endo*-Cyclisierung<sup>[5]</sup> sein. Unsere Experimente bestätigen dies. Aus dem Yield **5** und Isothiocyanaten **2** (X = S) bilden sich kristalline Betaine **6**, die mit aliphatischen Isocyanaten **7** (R<sup>2</sup> = Alkyl, Y = O) zur Zwischenstufe **8** (X = S, Y = O) reagieren; diese wandelt sich regioselektiv unter 5-*exo-trig*-Cyclisierung und anschließendem Austritt von Triphenylphosphan zu den Hydantoin-Derivaten **11** (X = S, Y = O) um. Bei der Reaktion von **5** mit Isocyanaten **2** (X = O) können die Betaine **6** nicht isoliert werden, weil sie sofort mit weiterem Heteroallen **2** (**2** = **7**, X = Y = O) zu **11** (X = Y = O) reagieren (Tabelle 1). In keinem Fall konnten wir durch <sup>31</sup>P-NMR- oder Massenspektroskopie ein durch 6-*endo-trig*-Cyclisierung entstandenes Pyrimidin-Derivat **9** nachweisen.



[\*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. K. Roth  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Tabelle 1. Hydantoin-Derivate 11 aus dem Ylid 5 und Heteroallenen 2 und 7 [a]. Für alle neuen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen und spektroskopische Daten vor. Ausbeuten nicht optimiert.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Y	Ausb. [%]	Fp [°C] Kp [°C/Torr] [b]
11a	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	O	58	39
11b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	O	52	172
11c	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	O	51	125–130/0.05
11d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	S	O	61	90
11e	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	S	O	68	115–120/0.02
11f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S	O	43	90
11g [c]	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	S	O	59	133

[a] 11 wurde unter den gleichen Bedingungen wie 4 [1] synthetisiert. [b] Luftbadtemperatur bei der Kugelrohrdestillation. [c] Beispiel für spektroskopische Daten: IR (KBr): 1727 (C=O) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.28 (t, J = 7 Hz; 6H, (S—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.37 (s; 3H, —C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 2.88 (q, J = 7 Hz; 2H, S—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>), 3.11 (q, J = 7 Hz; 2H, S—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>), 3.53 (s; 3H, N—CH<sub>3</sub>), 7.22 (mc; 4H, arom. H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.44 (s; (S—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.33 (s; —C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub>), 31.34 (s; S—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>), 32.16 (s; S—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>), 32.70 (s; N—CH<sub>3</sub>), 127.86 und 129.87 (jeweils s; 4 arom. C des Tolyrests), 131.59 (s; quartäres arom. C des Tolyrests), 134.53 und 135.87 (jeweils s; C=C(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 138.94 (s; quartäres arom. C des Tolyrests), 155.53 (s; C=O), 179.89 (s; C=S).

Mit Trifluoressigsäure lassen sich die Thioketen-Derivate 11 in Hydantoincarbonsäure-S-ethylester 12 umwandeln (12a: Kp = 85–90 °C/0.02 Torr).

Eingegangen am 29. März 1982 [Z 159]

[1] H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2661.

[2] H. J. Bestmann, K. Roth, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1681.

[3] Bezüglich Ringschlußregeln und Nomenklatur vgl. J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 734.

[4] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, J. M. Lehn, G. Wipff, *Tetrahedron* 30 (1974) 1563; H. B. Bürgi, *Angew. Chem.* 87 (1975) 461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 460.

[5] Über die Bevorzugung der 5-*exo*- gegenüber der 6-*endo*-Cyclisierung bei Radikalreaktionen vgl. H. Beckwith, *Tetrahedron* 37 (1981) 3073.

## Palladium(0)-katalysierte [3 + 2]-Cycloadditionen von Diphenylmethylencyclopropanen an Alkene\*\*

Von Paul Binger\* und Peter Bentz

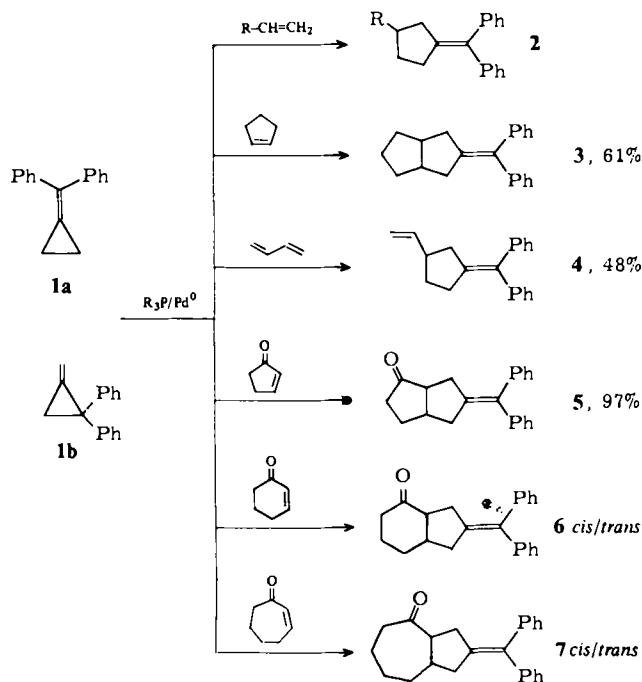
[3 + 2]-Cycloadditionen sind der einfachste Zugang zu Cyclopentan-Derivaten, die auch in der Naturstoffsynthese eine wichtige Rolle spielen. Die von uns entwickelte Methode einer Palladium(0)-katalysierten [3 + 2]-Cycloaddition von Methylencyclopropan an Alkene entsprach bisher nicht den Erfordernissen einer allgemein anwendbaren Synthese, da sie nur mit einer begrenzten Zahl von Alkenen (Alkylacrylaten, Dialkylfumaraten oder -maleaten, Alkenen mit gespannter Doppelbindung) durchführbar ist<sup>[1]</sup>. Wir fanden nun, daß sich diese Schwierigkeiten mit 1-(Diphenylmethyl)encyclopropan 1a oder 2-Methylen-1,1-diphenylcyclopropan 1b überwinden lassen.

1a und 1b reagieren mit den obengenannten Alkenen schneller und selektiver als Methylencyclopropan. Zusätzlich gehen auch 1-Alkene, Cyclopenten, 1,3-Butadien oder 2-Cycloalken-1-one diese Pd<sup>0</sup>-katalysierten Umsetzungen ein. Nach 1–8 h bei 80–130 °C erhält man unabhängig vom Substitutionsmuster des Edukts 1 (1a oder 1b) in 3- oder 3,4-Stellung substituierte 1-(Diphenylmethyl)encyclopentane in meist hohen Ausbeuten.

\* Dr. P. Binger, P. Bentz  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

\*\* Diese Arbeit enthält Teile der Dissertation von P. Bentz, Universität Kaiserslautern, voraussichtlich 1982.

1-(Dialkylmethyl)encyclopropane sind als Edukte weniger geeignet, da die ebenfalls Pd<sup>0</sup>-katalysierten Isomerisierungen zu 1,3- und/oder 1,4-Alkadien-Derivaten meist schneller verlaufen als die gewünschten Cycloadditionen. Die Methylencyclopentan-Derivate 2–7 sind zum Teil interessante Edukte für die Synthese von cyclopentanhaltigen Naturstoffen, da sich 2–7 leicht durch Ozonolyse in



2a, R = H, 83% Ausbeute; 2b, R = CH<sub>3</sub>, 83%; 2c, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 86%; 2d, R = Ph, 88%; 6, 76% (cis : trans = 74 : 26); 7, 80% (cis : trans = 16 : 84); angegeben sind Rohausbeuten der Reaktion mit 1a (bestimmt durch GC). Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und spektroskopische Methoden charakterisiert. — Beispiel: 2c, Synthese aus 1a, iPr<sub>3</sub>P, (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Pd (25 : 1 : 1) in Toluol, 0 °C, 1.5 bar 1-Buten.

die Cyclopentanon-Derivate umwandeln lassen und z. B. anstelle von reinen 1-Alkenen auch heteroatomhaltige 1-Alkene oder 1,x-Diene oder Enine angewendet werden können, deren mittelständige Doppel- oder Dreifachbindungen bei diesen [3 + 2]-Cycloadditionen nicht reagieren. Bei 1 ist die Reaktivität der Doppelbindung deutlich geringer als bei Methylencyclopropan. Deshalb unterbleiben bei 1 Pd<sup>0</sup>-katalysierte Cyclodimerisierungen weitgehend, so daß Cycloadditionen auch an weniger reaktive Olefine möglich werden. Die Bildung der gleichen Endprodukte 2–7, unabhängig davon, ob man 1a oder 1b verwendet, setzt eine Isomerisierung während der Reaktion voraus. Diese sollte im Organopalladium-Zwischenprodukt erfolgen, das in mehreren valenzisomeren Formen geschrieben werden kann<sup>[1,3,4]</sup>.

Eingegangen am 25. Mai 1981,  
in veränderter Fassung am 15. Juni 1982 [Z 161]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1385–1391

[1] P. Binger, U. Schuchardt, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3313; weitere Literatur siehe dort.

[3] D. J. Gordon, R. F. Fenske, Th. N. Nanninga, B. M. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5974.

[4] Th. A. Albright, *J. Organomet. Chem.* 198 (1980) 159.