



a, R = H; b, R = $(CH_3)_3C-CO$; c, R = $(CH_3)_3C$

Trotz der beträchtlichen kinetischen Stabilität bildet **2b** in Lösung mit *N*-Alkyl- und *N*-Aryl-maleinsäure-imiden – ebenso wie **2a**^[1,2] – Diels-Alder-Addukte; durch fraktionsierende 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 10π -Systems tritt keine substituierende En-Reaktion ein.

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

$\text{Fp} = 115^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/300\text{ MHz}$): $\delta = 1.43$ (s; $C(CH_3)_3$), 7.20 (ddd, $J=2.0\text{ Hz}, 0.9\text{ Hz}, 3.0\text{ Hz}$; H-1), 7.35 (ddd, $J=2.0\text{ Hz}, 1.0\text{ Hz}, 3.0\text{ Hz}$; H-3), 7.39 (dd, $J=9.1\text{ Hz}, 1.4\text{ Hz}$; H-6), 7.57 (dd, $J=9.1\text{ Hz}, 1.0\text{ Hz}, 1.0\text{ Hz}$; H-7), 8.21 (dd, $J=1.4\text{ Hz}, 1.0\text{ Hz}, 0.9\text{ Hz}$; H-4), 9.8–10.7 (br., NH); MS (70 eV, 150°C): m/z (Auswahl) 201 (81%, M^+), 144 (100%, $M^+ - C(CH_3)_3$).

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^[10].

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.

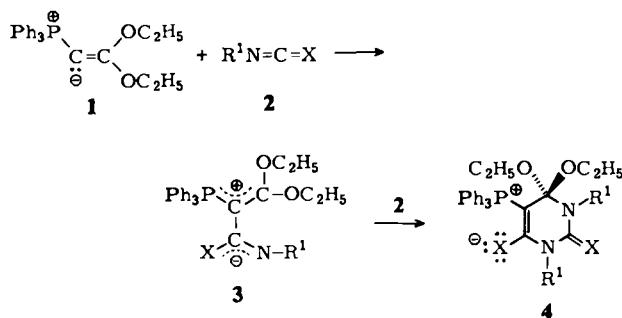
Regioselektive 5-exo-trig-Cyclisierung bei der Umsetzung von [Bis(ethylthio)vinyldien]triphenylphosphoran mit Heteroallen

Von Hans Jürgen Bestmann* und Kurt Roth
Professor Georg Wittig zum 85. Geburtstag gewidmet

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

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

Zwischenstufe **3** zu Pyrimidin-Derivaten **4**^[1]. [Bis(ethylthio)vinyldien]triphenylphosphoran **5**^[2] sollte analog mit **2** ($2=7$) über die Zwischenstufe **6** Betaine **8** bilden. Aufgrund unserer früheren Befunde^[2] 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**^[3]. Der Weg zu **10** ist dadurch möglich, daß die Schwefelatome imstande sind, die negative Ladung am β -C-Atom (relativ zum Phosphor) zu stabilisieren^[2]. Als ElcB-Eliminierungszwischenstufe verliert **10** Triphenylphosphan unter Bildung von **11**. Nach Modelluntersuchungen sollte der Bürgi-Dunitz-Lehn-Weg^[4] 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^[5] sein. Unsere Experimente bestätigen dies. Aus dem Yield **5** und Isothiocyanaten **2** ($X=S$) bilden sich kristalline Betaine **6**, die mit aliphatischen Isocyanaten **7** ($R^2=\text{Alkyl}, Y=O$) 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 $^{31}\text{P-NMR}$ - oder Massenspektroskopie ein durch 6-*endo*-trig-Cyclisierung entstandenes Pyrimidin-Derivat **9** nachweisen.

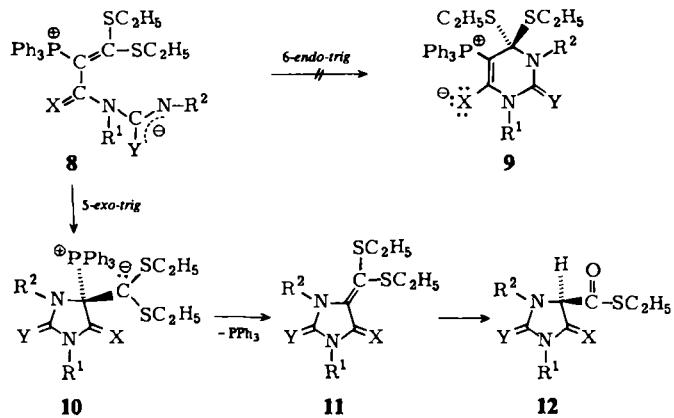
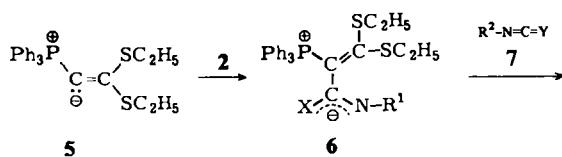


Tabelle 1. Hydantoin-Derivate 11 aus dem Ylid 5 und Heteroalenen 2 und 7 [a]. Für alle neuen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen und spektroskopische Daten vor. Ausbeuten nicht optimiert.

R ¹	R ²	X	Y	Ausb. [%]	Fp [°C]	Kp [°C/Torr] [b]
11a	CH ₃	CH ₃	O	58	39	
11b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	O	52	172	
11c	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	O	51	125–130/0.05	
11d	C ₆ H ₅	CH ₃	S	61	90	
11e	CH ₃	CH ₃	S	68	115–120/0.02	
11f	C ₆ H ₅	n-C ₄ H ₉	S	43	90	
11g [c]	p-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	S	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⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (t, J = 7 Hz; 6H, (S—CH₂—CH₃)₂), 2.37 (s; 3H, —C₆H₄CH₃), 2.88 (q, J = 7 Hz; 2H, S—CH₂—CH₃), 3.11 (q, J = 7 Hz; 2H, S—CH₂—CH₃), 3.53 (s; 3H, N—CH₃), 7.22 (mc; 4H, aromat. H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.44 (s; (S—CH₂—CH₃)₂), 21.33 (s; —C₆H₄—CH₃), 31.34 (s; S—CH₂—CH₃), 32.16 (s; S—CH₂—CH₃), 32.70 (s; N—CH₃), 127.86 und 129.87 (jeweils s; 4 aromat. C des Tolyrests), 131.59 (s; quartäres arom. C des Tolyrests), 134.53 und 135.87 (jeweils s; C=C(SC₂H₅)₂), 138.94 (s; quartäres aromat. 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] Bezuglich 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.

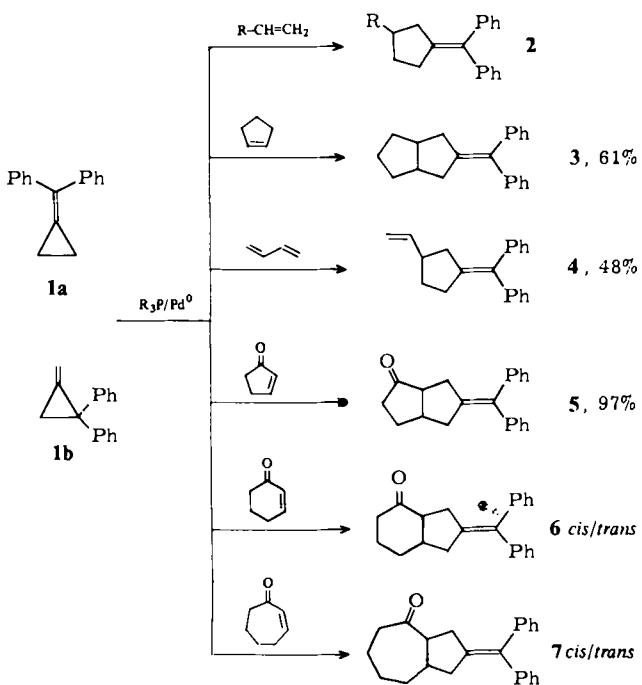
Palladium(0)-katalysierte [3+2]-Cycloadditionen von Diphenylmethylenecyclopropanen an Alkene**

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^[1]. Wir fanden nun, daß sich diese Schwierigkeiten mit 1-(Diphenylmethylene)cyclopropan **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 Pd⁰-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-(Diphenylmethylene)cyclopentane in meist hohen Ausbeuten.

1-(Dialkylmethylene)cyclopropane sind als Edukte weniger geeignet, da die ebenfalls Pd⁰-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 = CH₃, 83%; **2c**, R = C₂H₅, 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**, iPr₃P, (η⁵-C₅H₅)(η³-C₃H₃)Pd (25:1:1) in Toluol, 0 °C, 1.5 bar 1-Buten.

die Cyclopentan-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** Pd⁰-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^[1,3,4].

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

[*] 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] 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.