

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 <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	58	39	
11b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	52	172	
11c	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	51	125–130/0.05	
11d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	S	61	90	
11e	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	S	68	115–120/0.02	
11f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S	43	90	
11g [c]	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	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<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, aromat. 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 aromat. 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 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.

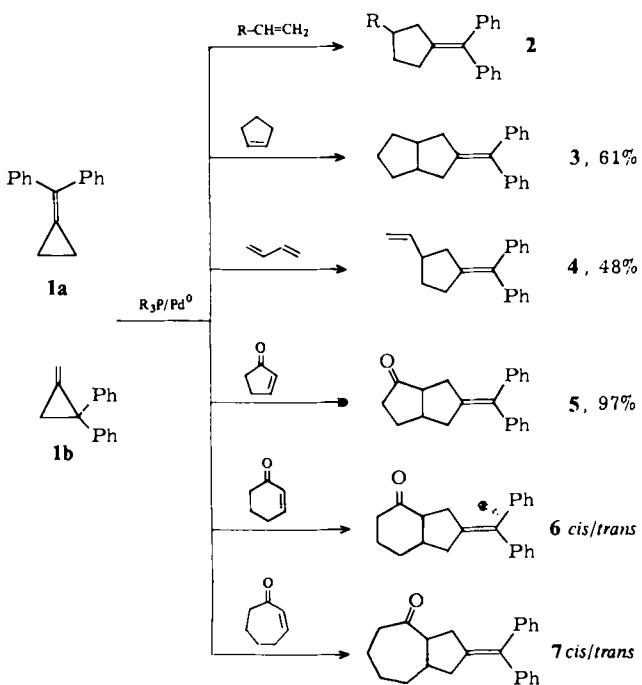
## Palladium(0)-katalysierte [3+2]-Cycloadditionen von Diphenylmethylenecyclopropanen an Alkene\*\*

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<sup>[1]</sup>. 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 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-(Diphenylmethylene)cyclopentane in meist hohen Ausbeuten.

1-(Dialkylmethylene)cyclopropane 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>3</sub>)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** 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

[\*] 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.