

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 ¹	R ²	X	Y	Ausb. [%]	Fp [°C] Kp [°C/Torr] [b]
11a	CH ₃	CH ₃	O	O	58	39
11b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	O	O	52	172
11c	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	O	O	51	125–130/0.05
11d	C ₆ H ₅	CH ₃	S	O	61	90
11e	CH ₃	CH ₃	S	O	68	115–120/0.02
11f	C ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₄ H ₉	S	O	43	90
11g [c]	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	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⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (t, J = 7 Hz; 6H, S—CH₂—CH₃), 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, arom. H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.44 (s; S—CH₂—CH₃), 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 arom. 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 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

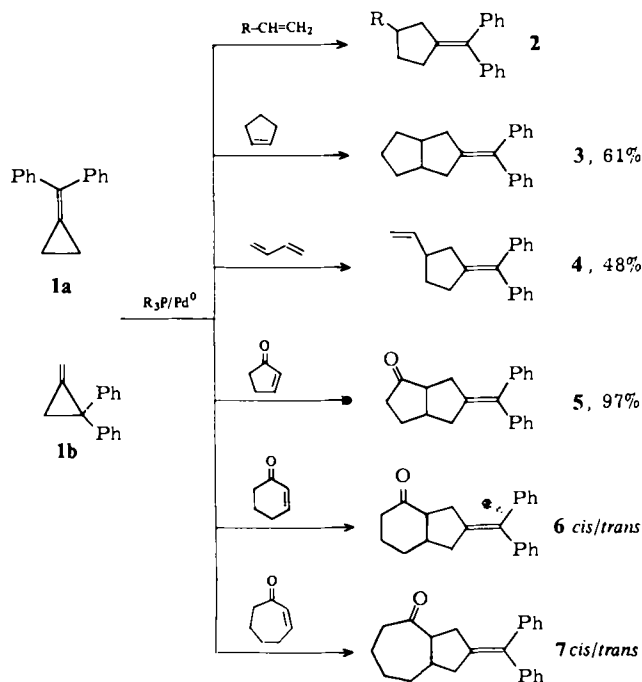
[3 + 2]-Cycloadditionen sind der einfachste Zugang zu Cyclopentan-Derivaten, die auch in der Naturstoffsynthese eine wichtige Rolle spielen. Die von uns entwickelte Methode einer Palladium(0)-katalysierten [3 + 2]-Cycloaddition von Methylencyclopropan an Alkene entsprach bisher nicht den Erfordernissen einer allgemein anwendbaren Synthese, da sie nur mit einer begrenzten Zahl von Alkenen (Alkylacrylaten, Dialkylfumaraten oder -maleaten, Alkenen mit gespannter Doppelbindung) durchführbar ist^[1]. 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 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-(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 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-C₃H₅)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 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

[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.