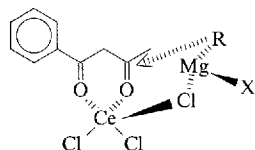


Substrate effizient sind<sup>[5]</sup>. Im Widerspruch hierzu war es jedoch nicht möglich, mit „vorgebildeten“ Organocerverbindungen<sup>[6]</sup> zu denselben Produkten **2** zu gelangen. Meist wurden in diesen Experimenten die Ausgangsverbindungen zurückgewonnen<sup>[7]</sup>.

Wir glauben, daß sich ein sechsgliedriger Übergangszustand in Gegenwart von chelatisierendem  $\text{CeCl}_3$  bildet, in dem sich das Grignard-Reagens an die sterisch weniger gehinderte Carbonylgruppe anlagert (Schema 2). Sterische Faktoren beeinflussen die Reaktivität der beiden Carbonylgruppen wohl stark, da unter den genannten Bedingungen ausschließlich die sterisch weniger gehinderte reagiert. Se-



Schema 2. Vorgeschlagener Übergangszustand für die Bildung von **2**.

kundäre und tertiäre Grignard-Verbindungen können selbst bei verlängerter Reaktionszeit oder erhöhter Temperatur nicht eingeführt werden<sup>[8]</sup>.

Die Organomagnesiumverbindung wird in 0.5 molarem Überschuß eingesetzt. 1,3-Dihydroxyverbindungen, die beim nucleophilen Angriff an beide Carbonylgruppen entstehen würden, wurden auch mit noch höherem Überschuß an Grignard-Reagens nicht gebildet. Mit diesem Verfahren können viele Reste R – einschließlich Aryl-, Vinyl- und Allylgruppen – eingeführt werden, anscheinend jedoch ausschließlich mit Hilfe von Grignard-Reagentien<sup>[9]</sup>.

Wir konnten somit zeigen, daß 1,3-Diketone in Gegenwart von  $\text{CeCl}_3$  gegenüber Grignard-Verbindungen ungewöhnlich reaktiv sind. Diese Reaktion ist chemoselektiv und ermöglicht die einfache und gezielte Synthese von funktionalisierten  $\beta$ -Hydroxyketonen. Das synthetische Potential der Methode wird zur Zeit untersucht.

### Experimentelles

Fein gepulvertes  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.93 g, 2.5 mmol) wurde durch zweistündiges Erhitzen bei 140 °C und 0.1 Torr getrocknet. Nach Zugabe von 35 mL wasserfreiem THF bei 0 °C wurde die milchige Suspension unter  $\text{N}_2$  bei Raumtemperatur ca. 15 h gerührt. Bei 0 °C gab man das 1,3-Diketon (1.66 mmol) zu und rührte 1 h bei der gleichen Temperatur. Bei –30 °C tropfte man die entsprechende Grignard-Verbindung (2.5 mmol) zu, rührte weitere 30 min bei dieser Temperatur und versetzte mit 45 mL 10proz. Essigsäure. Nach Extraktion mit Ether (3  $\times$  30 mL) wurde die organische Phase mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ - und gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Flash-Chromatographie an Kieselgel (Hexan/Essigester 7:3) ergab das reine Produkt.

Eingegangen am 2. Februar 1993 [Z 5846]

[1] a) H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2. Aufl., Benjamin, Menlo Park, 1972, S. 492; b) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York, 1992.

[2] Übersichten: a) D. Caine, *Alkylations of Enols and Enolates in Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3. (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattensen), Pergamon, Oxford, 1991, S. 54; b) C. M. Thompson, D. L. C. Green, *Tetrahedron* 1991, 47, 4223;  $\alpha,\beta$ -ungesättigte  $\alpha$ -Alkoxyketone: c) G. Stork, R. C. Danheiser, *J. Org. Chem.* 1973, 38, 1775; d) G. Stork, R. L. Danheiser, B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 3414;  $\alpha,\beta$ -ungesättigte  $\beta$ -Dialkylaminoketone: e) T. A. Bryson, R. B. Gammill, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3963; f) E. Telshow, W. Reusch, *J. Org. Chem.* 1975, 40, 862;  $\beta$ -Enaminoketone: g) G. Bartoli, M. Bosco, C. Cimarrelli, R. Dalpozzo, G. Palmieri, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1992, 2095; h) G. Bartoli, C. Cimarrelli, G. Palmieri, G. Rafaiiani, *Tetrahedron: Asymmetry* 1992, 3, 719.

[3] a) Y. L. Chen, P. S. Mariano, G. M. Little, D. O'Brien, P. L. Huesmann, *J. Org. Chem.* 1981, 46, 4643; HF/6-31 G/3-21G-Rechnungen wurden für Mono- und Dianionen von offenkettigen  $\beta$ -Enaminoketonen durchge-

führt: b) G. Bartoli, M. Bosco, C. Cimarrelli, R. Dalpozzo, M. Guerra, G. Palmieri, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1992, 649.

- [4] Ähnliche Chelat-Zwischenstufen wurde bereits zur Erklärung der stereoselektiven Reduktion von Ketonen mit einer  $\text{P}(\text{O})\text{R}_2$ -Gruppe in  $\beta$ -Position herangezogen: J. Elliott, S. Warren, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 645.
- [5] Umfassende Übersichten zu diesem Thema: a) G. A. Molander, *Chem. Rev.* 1992, 92, 29; b) H. B. Kagan, J. L. Namy *Tetrahedron* 1986, 42, 6573; eine der wichtigsten Arbeiten über die Addition von Organocerverbindungen an Carbonylgruppen: c) T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, T. Hatajima, Y. Kamiya, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 4392.
- [6] Diese Reagentien können einfach und effizient durch Zugabe der jeweiligen Grignard-Verbindung zu der  $\text{CeCl}_3$ -Suspension hergestellt werden: [5c].
- [7] Bekanntlich kann Tris(cyclopentadienyl)ylterbium 2,4-Pentandione unter Bildung eines Chelatkomplexes deprotonieren: G. Bielang, R. D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* 1979, 36, L389.
- [8] Die geringe Reaktivität der sekundären und tertiären Grignard-Reagentien kann auch auf die Zunahme der Basizität beim Übergang von primären zu tertiären Organomagnesiumverbindungen zurückgeführt werden.
- [9] Organolithiumverbindungen reagieren nicht analog, wahrscheinlich da sie basischer als Grignard-Verbindungen sind.
- [10] **2a**: D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 5826; **2b**: C. Najera, M. Yus, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 1984, 67, 289; **2c**: S. Fukuzawa, T. Tsuruta, T. Fujinami, S. Sakai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1987, 1473; **2d**: T. J. Leitereg, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 4019; **2e**: E. Hasegawa, K. Ishiyama, T. Horaguchi, T. Shimizu, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 1631.

## Cycloalkano-2H-pyrrole als stabile Zwischenstufen bei der Umwandlung von $\beta$ -Cycloalkenyl- $\alpha$ -azidoacrylestern in Cycloalkano-1H-pyrrole\*\*

Von Claus Vogel\*, Bernd Schnippenkötter, Peter G. Jones und Peter Bubenitschek

Die Thermolyse von substituierten Vinylaziden in Lösung wird zur Synthese von N-Heterocyclen, z.B. 2H-Azirinen, 1H-Pyrrolen, Indolen, Isochinolen und Benzazepinen, genutzt<sup>[1, 2]</sup>. In einigen Fällen werden substituierte 2H-Pyrrole bei der Thermolyse von 4,4-disubstituierten 1-Azidobutadienen gebildet, allerdings mit schlechten Ausbeuten und im Gemisch mit den entsprechenden 1H-Pyrrolen oder mit Pyridinen<sup>[3]</sup>. Nach unseren Befunden entstehen bei der Thermolyse von  $\beta$ -Cycloalkenyl- $\alpha$ -azidoacrylestern quantitativ substituierte Cycloalkano-2H-pyrrole. Bei der Thermolyse von  $\alpha$ -Azidozimtsäureestern mit *ortho*-ständiger Alkenyl-<sup>[2]</sup> oder 1,3-Butadienyl-Seitenkette<sup>[4]</sup> findet fast ausschließlich eine Reaktion des Vinylazids oder Vinylnitrens mit dieser Seitenkette statt. Bei den von uns studierten Vinylaziden **3** ist die Vinylazid-Einheit nicht an einen Arylrest gebunden, sondern über eine Cycloalken-Brücke konjugiert zu einer Vinyl-, Phenyl-, Styryl- oder 4-Phenylbuta-1,3-dienyl-Seitenkette. Diese Struktur bewirkt einen anderen Reaktionsverlauf bei der Thermolyse.

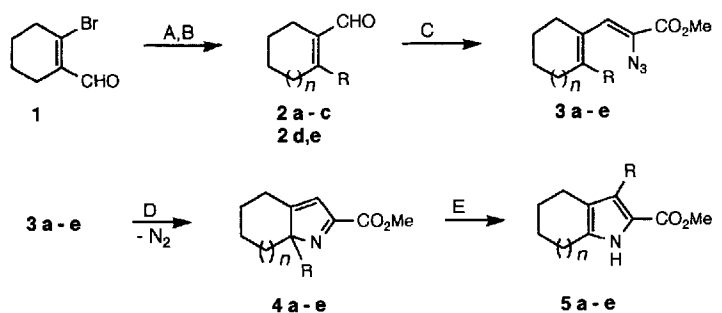
Aus 2-Bromcyclohex-1-en-1-carbaldehyd **1**<sup>[5]</sup> wurden die konjugierten Aldehyde **2a–c** nach folgender Reaktionssequenz hergestellt (Schema 1): 1. Wittig- oder Wittig-Horner-Reaktion (A) zum Aufbau der ungesättigten Seitenkette; 2.Br/Li-Austausch (B) mit *tert*-Butyllithium nach Seebach

[\*] Dr. C. Vogel, Dipl.-Chem. B. Schnippenkötter, Dipl.-Chem. P. Bubenitschek  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig  
Telefax: Int. + 531/391-5388  
Prof. Dr. P. G. Jones  
Institut für Anorganische Chemie  
der Technischen Universität Braunschweig

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

et al.<sup>[6]</sup> und Formylierung mit Dimethylformamid (DMF). Die funktionalisierten Aldehyde **2d, e** wurden aus 1-Phenylcyclohexan bzw. -cyclopenten durch Formylierung nach Vilsmeier mit  $\text{POCl}_3$ /*N*-Methylformanilid<sup>[7]</sup> erhalten. Die  $\alpha$ -Azidoacrylsäuremethylester **3a–e** wurden durch Kondensation von **2a–e** mit Azidoessigsäuremethylester in Gegenwart von Natriummethanolat in Methanol (C) nach der Vorschrift von Knittel zur Gewinnung von  $\alpha$ -Azidozimtsäuremethylestern<sup>[8]</sup> hergestellt. Diese Kondensation gelingt nicht, wenn der Substituent R in **2** zur Bildung eines konjugierten Enolats aus dem Aldehyd Anlaß gegeben kann (z.B. R = Methyl).

Die Thermolyse der Vinylazide **3** in Lösung bei 80 °C (40 min in Cyclohexan, Xylol oder DMF) liefert unter  $\text{N}_2$ -Abspaltung in quantitativer Ausbeute die substituierten Cycloalkano-2*H*-pyrrole **4**. Die Cyclisierungsprodukte **4a–c** sind bis 130 °C stabil, **4d, e** sogar bis 190 °C. Erst in siedendem Xylol (140 °C, 4 h; **4a–c**) bzw. in Tetralin (200 °C, 2 h; **4d, e**) findet eine langsame Umlagerung zu den substituierten 1*H*-Pyrrolen **5** statt (Schema 1).



**a:** R = CH=CH<sub>2</sub>; n = 1; **b:** R = CH=CHPh; n = 1;  
**c:** R = CH=CH-CH=CHPh; n = 1; **d:** R = Ph; n = 1; **e:** R = Ph; n = 0

Schema 1. Synthese der substituierten 2*H*- und 1*H*-Pyrrole **4** bzw. **5**. Reaktionsbedingungen: A:  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{R}^1/\text{NaH}$  oder  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ , THF, Raumtemperatur, 70–85%; B: 1. 2 Äquiv. *t*BuLi, THF, –78 °C, 2. DMF, –78 °C → Raumtemperatur, 80–85%; C:  $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ , NaOMe, MeOH, 0 °C → Raumtemperatur, 40–60%; D: Cyclohexan oder Xylol oder DMF, 80 °C, 40 min, quantitativ; E: für **4a–c**: Xylol (oder DMF) Erhitzen unter Rückfluß, 140 °C, 4 h, 95%; für **4d, e**: Tetralin, 200 °C, 2 h, 95%.

Bei der Thermolyse von Vinylaziden entstehen durch Abspaltung von Stickstoff Vinylnitrene als reaktive Zwischenstufen<sup>[1–3]</sup>. Bei der hier beschriebenen Reaktion hat weder das Vinylazid noch das Vinylnitren mit dem ungesättigten Substituenten R in **3a–c** reagiert; obwohl dies nach der Reaktion von  $\alpha$ -Azidozimtsäureestern mit *ortho*-ständiger, ungesättigter Seitenkette erwartet worden war<sup>[2,4]</sup>. Die Produkte einer 1,7-Elektrocyclisierung unter Einbeziehung des Alkenyl- oder des Phenyl-Substituenten sind nicht nachweisbar. Die ausschließliche Bildung der Cyclisierungsprodukte **4** läßt sich durch die quantitative 1,5-Elektrocyclisierung eines Dienylnitrens erklären. Die Cyclisierung zum fünfgliedrigen Ringsystem verläuft offenbar wesentlich schneller als die Reaktion mit der ungesättigten Seitenkette. Umgekehrt ist es bei den entsprechenden Azidozimtsäureestern, deren Elektrocyclisierung zu Indolen führen würde<sup>[1,2]</sup>.

Die anellierte 2*H*-Pyrrole **4** lagern sich erst bei höherer Temperatur, vermutlich durch eine zweimalige 1,5-Verschiebung des Substituenten R, zu den anellierte 1*H*-Pyrrolen **5** um. Die erste 1,5-Verschiebung dürfte zu den entsprechenden 3-substituierten 3*H*-Pyrrolen führen, und erst eine zweite 1,5-Verschiebung von R und anschließende 1,3-H-Wanderung unter Aromatisierung zu **5** verlaufen. Dies mag der Grund für die thermische Stabilität der Produkte **4** sein.

Es ist bemerkenswert, daß für jedes der aliphatischen Ringprotonen von **4a–d** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) ein deutlich getrenntes Signal erkennbar ist. Die aus den spektroskopischen Daten abgeleitete Konstitution der Umlagerungsprodukte **5** konnte für **5b** durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden<sup>[9]</sup>.

Bisher waren 2*H*-Pyrrole nur begrenzt zugänglich<sup>[3e]</sup>. Die hier beschriebene quantitative Bildung von anellierte 2*H*-Pyrrolen eröffnet einen guten Syntheseweg zu dieser Substanzklasse und zu den isomeren 1*H*-Pyrrolen.

## Experimentelles

Allgemeine Thermolysevorschrift: Eine 0.05 M Lösung von **3** oder **4** wird erhitzt (Lösungsmittel, Temperatur und Zeit siehe Schema 1). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat 9:1 bis 2:1).

<sup>1</sup>H-NMR-Daten von **4a**: (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 0.94 (dt, *J* = 3.9 Hz, 13.2 Hz, 1H); 1.11 (qt, *J* = 4.4 Hz, 13 Hz, 1H); 1.59 (qt, *J* = 3.5 Hz, 13.4 Hz, 1H); 1.80 (m, 1H); 2.06 (m, 1H); 2.33 (tdd, *J* = 1.7 Hz, 5.7 Hz, 13.1 Hz, 1H); 2.68 (m, 1H); 2.84 (m, 1H); 3.92 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ); 5.00 (d, *J* = 17.5 Hz, 1H; *trans*-H von Vinyl-CH<sub>2</sub>); 5.13 (d, *J* = 10.3 Hz, 1H; *cis*-H von Vinyl-CH<sub>2</sub>); 5.91 (dd, *J* = 17.5 Hz, 10.3 Hz, 1H; Vinyl-H); 6.49 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H; 3-H).

Eingegangen am 2. Februar 1993 [Z 5845]

- [1] a) A. Hassner in *Azides and Nitrenes* (Hrsg.: E. F. V. Scriven), Academic Press, Orlando, FL, USA, **1984**, S. 35–94; b) E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 297.
- [2] C. J. Moody in *Studies in Natural Products Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: A. U. Rahman), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 163–185.
- [3] a) K. Isomura, M. Okada, H. Taniguchi, *Chem. Lett.* **1972**, 629; b) H. Hemetsberger, I. Spira, W. Schoenfelder, *J. Chem. Res. (S)* **1977**, 247; c) K. Friedrich, G. Bocck, H. Fritz, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3327; d) C. J. Moody, C. W. Rees, J. A. R. Rodrigues, S. C. Tsoi, *J. Chem. Res. (S)* **1985**, 238; e) M. P. Sammes in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 48 (1) Pyrroles* (Hrsg.: R. A. Jones), Wiley, New York, **1990**, S. 619–620.
- [4] a) C. Vogel, P. Delavie, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1789; b) C. Vogel, P. Delavie, P. G. Jones, D. Döring, *ibid.* **1991**, 32, 1409.
- [5] Z. Arnold, A. Holy, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1961**, 26, 3059–3073.
- [6] H. Neumann, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2785.
- [7] *Organikum*, 18. Aufl., Dtsch. Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**, S. 327–329.
- [8] D. Knittel, *Synthesis* **1985**, 186.
- [9] Kristallographische Daten für 3- $\beta$ -Styryl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-indol-2-carbonsäuremethylester **5b**: Monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*, *a* = 1069.2(4), *b* = 1466.1(3), *c* = 1924.5(6) pm,  $\beta$  = 97.35(3)°, *V* = 2.992 nm<sup>3</sup>, *Z* = 8 (zwei unabhängige Moleküle). Datensammlung: farbloses Prisma 0.4 × 0.3 × 0.2 mm, *T* = –130 °C,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 71.073 pm,  $2\theta_{\text{max}}$  = 50°), Stoe-AD4-Diffraktometer, 12049 Reflexe. Strukturverfeinerung: Programmsystem Siemens SHELXTL PLUS, anisotrop auf *F*, H-Atome mit Riding-Modell, *wR* = 0.075 für 2730 Reflexe > 3 $\sigma$ (*F*). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57154, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Ylid-substituierte Thioxophosphane und Dithioxophosphane\*\*

Von Georg Jochem, Heinrich Nöth und Alfred Schmidpeter\*

Chalcogenophosphane  $\text{RP}=\text{Y}$  (*Y* = O, S, Se) sind äußerst reaktiv; bislang ist keine einzige bei Raumtemperatur stabile Verbindung dieses Typs bekannt<sup>[1,2e,3]</sup>. Halogenothioxophosphane **1**, R = F, Cl, Br ließen sich in der Gasphase und in Argonmatrices nachweisen und untersuchen<sup>[1b]</sup>. Andere Thioxophosphane, z.B. mit R = Me, Et, *n*Bu, Ph,  $\text{NMe}_2$ ,

\* Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. G. Jochem, Prof. Dr. H. Nöth  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Meiserstraße 1, D-80333 München  
 Telefax: Int. + 89/5902-578

\*\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.