

PYRROLE, METHYLEN-PYRROLINE UND IMINOCYCLOPENTENE DURCH UBERGANGSMETALLKATALYSIERTE
CODIMERISIERUNG VON METHYLENCYCLOPROPANEN MIT KETENIMINEN

Hans-Joachim Weintz und Paul Binger*

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1
D-4330 Mülheim an der Ruhr, Bundesrepublik Deutschland

Abstract: $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ - or $(\text{RO})_3\text{P}/\text{Ni}(\text{COD})_2$ - catalyzed [3+2]-cycloaddition of methylenecyclopropanes 1a - 1e with the ketenimines 2a, 2b leads selectively to pyrrols, α -methylene- Δ^3 -pyrrolines or iminocyclopentenes depending on the substituents of the imino group and the methylenecyclopropanes.

Übergangsmetallkatalysierte [3+2]-Cycloadditionen von Methylen-cyclopropanen mit Alkenen¹⁾, Alkinen²⁾ oder Allenen³⁾ bieten einen synthetisch wertvollen und breit anwendbaren Zugang zu Methylen-cyclopentanderivaten.

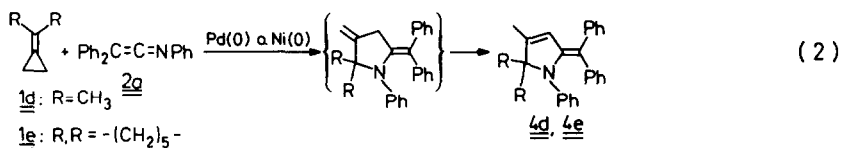
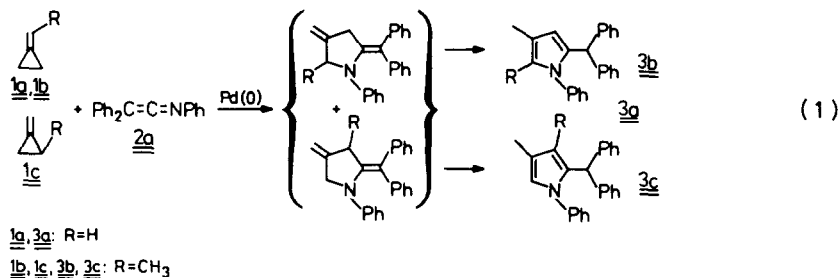
Die Übertragung dieses Synthesepinzips auf die Darstellung von Fünfringheterocyclen ist bisher nur mit Kohlendioxid gelungen⁴⁾. Andere Heterokumylene, wie CS_2 , COS, Ketene oder Isocyanate reagieren nicht in dem gewünschten Sinn. So wird z.B. mit Ketenen nur eine rein thermisch verlaufende [2+2]-Cycloaddition zu Spirohexanon beobachtet⁵⁾, mit CS_2 und COS bilden sich katalytisch inaktive Metallkomplexe⁶⁾.

Wir haben nun gefunden, daß Ketenimine überraschend leicht Ni(0)- oder Pd(0)-katalysierte [3+2]-Cycloadditionen mit Methylen-cyclopropanen eingehen.

In Abhängigkeit von den Substituenten der Edukte können so selektiv Pyrrole, α -Methylen- Δ^3 -pyrrolin oder Iminocyclopentene, in z.T. ausgezeichneten Aus-

beuten erhalten werden. Der Substituent der Iminogruppe des Ketenimins bestimmt dabei, an welcher Doppelbindung des Heterokumulens die Cycloaddition stattfindet, die Substituenten der Methylencyclopropane steuern die Art der Stabilisierung des Primär-Cycloadduktes.

An Triphenylketenimin (2a) addieren sich die Methylencyclopropane 1a - 1e Pd(0)- und Ni(0)-katalysiert regiospezifisch an die Imino-Doppelbindung. Das dabei primär gebildete 2-(Diphenylmethyl)-4-methylen-N-phenyl-pyrrolidin stabilisiert sich je nach verwendetem Methylencyclopropan (1a - 1c) unter zweifacher Wasserstoffwanderung zu den Pyrrolen 3a - 3c (Gl. 1), bzw. aus 1d u. 1e unter einfacher 1.3-Wasserstoffverschiebung zu den Δ^3 -Pyrrolinen 4d und 4e (Gl. 2).



Die Ausbeuten liegen zwischen 77% (3b, c) und 96% (3a) bei jeweils vollständigem Umsatz (s. Tabelle).

Mit dem reaktionsträgeren Diphenylketen-N-methylimin (2b) läßt sich nur noch Methylencyclopropan (1a) zu definierten Produkten umsetzen. 1a addiert sich Pd(0)-katalysiert nun an die olefinische Doppelbindung des Ketenimins. Das daraus neben höheren Cooligomeren entstehende 1-Methylimino-3-methyl-5.5-diphenyl-cyclopenten-2 (5) konnte in 38% Ausbeute isoliert werden (Gl.3).

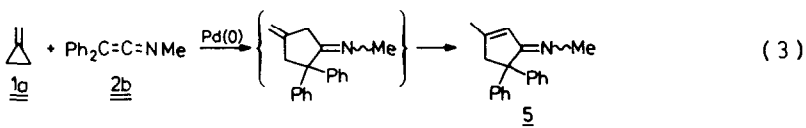


Tabelle: Übergangsmetallkatalysierte Codimerisationen von Methylencyclopropanen 1 mit Keteniminen 2

Edukte		Katalysator	Reakt.bed.		Codimere (% Ausb. bei 100% Umsatz) ⁹⁾					
<u>1</u>	<u>2</u>		°C	h	<u>3a</u>	<u>3b</u>	<u>3c</u>	<u>4d</u>	<u>4e</u>	<u>5</u>
<u>1a</u>	<u>2a</u>	(a)	126	24	96(c)	-	-	-	-	-
<u>1b</u>	<u>2a</u>	(a)	123	22	-	46	31(d)	-	-	-
<u>1c</u>	<u>2a</u>	(a)	128	30	-	44	31(d)	-	-	-
<u>1d</u>	<u>2a</u>	(a)	123	30	-	-	-	93	-	-
<u>1d</u>	<u>2a</u>	(b)	70	7	-	-	-	93	-	-
<u>1e</u>	<u>2a</u>	(a)	127	30	-	-	-	-	91	-
<u>1e</u>	<u>2a</u>	(b)	70	5	-	-	-	-	94	-
<u>1a</u>	<u>2b</u>	(a)	127	29	-	-	-	-	-	38(e)

- a) Katalysator: 0,7-3,5 mol% Pd(PPh₃)₄;
 b) Kat.: 1-5 mol% Ni(COD)₂/Tris-(o-phenyl)phenylphosphit (Molverhältnis 1:1);
 c) Begleitprodukt: 4% Isomeres (GC/MS);
 d) Begleitprodukte: 4% Isomeres + 5% Cotrimere (GC/MS);
 e) Begleitprodukte: 3% Cotrimeres + 18 % Cotetramere (GC/MS);
 Lösungsmittel in allen Fällen Toluol

Als Katalysatoren eignen sich generell phosphanmodifizierte Pd(0)-Verbindungen, in besonderem Maße Pd(PPh₃)₄. Die Codimerisierung von 1d und 1e mit 2a zu 4d und 4e gelingt mit triarylphosphitmodifizierten Ni(0)-Katalysatoren unter wesentlich mildereren Bedingungen in kürzerer Zeit (vgl. Tabelle).

Alle hier beschriebenen Codimeren sind bislang unbekannt. Δ^3 -Pyrroline sind nach den bisherigen Methoden nur sehr unselektiv und in schlechten Ausbeuten zugänglich⁷⁾, α -Methylen- Δ^3 -pyrroline sind in der Literatur noch nicht beschrieben worden.

Der Verlauf dieser Übergangsmetallkatalysierten [3+2]-Cycloadditionen legt die Beteiligung von Trimethylenmethan-Übergangsmetall-Zwischenstufen⁸⁾ nahe. Obwohl der direkte Nachweis dieser Zwischenstufen und Kenntnisse über ihre Bindungssituation bislang fehlen, darf aus der Bildung ausschließlich ring-substituierter Codimerer (4d und e) aus Bisalkylidencyclopropanen, sowie aus dem kongruenten Produktbild bei der Codimerisierung von 2a mit den isomeren

Methylencyclopropanen 1b und c auf das Vorhandensein einer äquilibrierungsfähigen metallorganischen Zwischenstufe geschlossen werden.

Literatur:

- 1) a) P.Binger u. P.Bentz; Angew. Chem., 94 (1982) 636; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21 (1982) 622.
b) P.Binger u. U.Schuchardt; Chem. Ber., 114 (1981) 3313 und dort aufgeführte Literatur.
- 2) P.Binger, Qui-Hao Lü u. P.Wedemann; Angew. Chem., 97 333 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 24 (1985) 316.
- 3) P.Binger u. U.Schuchardt; Chem. Ber., 113 (1980) 1063.
- 4) P.Binger u. H.J.Weintz; Chem. Ber., 117 (1984) 654.
- 5) H.-J.Weintz; Dissertation Universität Kaiserslautern (1984).
- 6) J.A.Ibers; Chem. Soc. Rev.; 11 (1982) 57.
- 7) "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" eds. L.F. und M.Fieser; Academic Press, New York (1961).
- 8) a) P.Binger u. A.Germer; Chem. Ber., 114 (1981) 3325.
b) B.M.Trost u. D.M.T.Chan; J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 5974.

9) Charakterisierung der Produkte:

- (3a): Schmp. 113°C; MS (70 eV): 323 (gef.M⁺); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = (ppm) 7.05 (m, 15 H); 6.43 (d, q; 1 H, 2.0, 0.9 Hz); 5.85 (d, 1 H, 2.0 Hz); 5.35 (s, 1 H); 2.09 (d, 3 H, 0.9 Hz).
- (3b): 55%, im Gemisch mit 37% 3c und 8% OPPh₃; MS (GC/MS, 70 eV): 337 (gef. M⁺); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.09 (m, 15 H); 5.59 (m, 1 H); 5.09 (m, 1 H); 2.01 (s, 3 H); 1.86 (s, 3 H).
- (3c): 37%, im Gem. mit 55% 3b und 8% OPPh₃; MS (GC/MS, 70 eV): 337 (gef. M⁺); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.09 (m, 15 H); 6.52 (q, 1 H, 1.0 Hz); 5.44 (s, 1H); 2.01 (s, 3 H); 1.57 (s, 3H).
- (4d): Schmp. 148°C; MS (70 eV): 351 (gef. M⁺); ¹H-NMR (400 MHz, D₆-Aceton): 7.3-6.7 (m, 15 H); 6.19 (q, 1 H, 1.5 Hz); 1.51 (d, 3 H); 1.11 (s, 6 H).
- (4e): Schmp. 178-180°C; MS (70 eV): 391 (gef. M⁺); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7.5 - 6.7 (m, 15 H); 6.14 (q, 1 H, 1.8 Hz); 1.39 (d, 3 H); 1.8 - 1.1 (m sehr breit, 10 H).
- (5): Kp. 100-105°C / 0.001 Torr; MS (70 eV) 261 (gef. M⁺); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7.4 (m, 10 H); 6.33 (q, t; 1H, 1.4 Hz, 1.8 Hz); 3.25 (s, 3 H); 3.24 (d, q; 2 H, 1.8 Hz, 1.2 Hz); 2.04 (d, q; 3 H, 1.4 Hz, 1.2 Hz).

(Received in Germany 22 May 1985)