

Cyclische Ketone aus 3,3-Dimethyl-1-cyclopropen und Kohlenmonoxid durch katalysierte Cotrimerisation

Paul Binger* und Axel Brinkmann

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

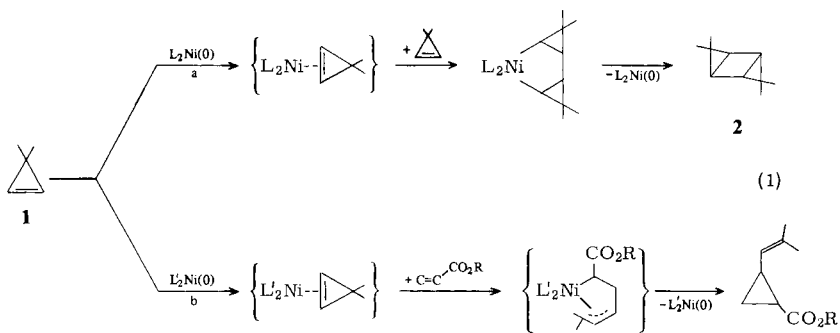
Eingegangen am 8. November 1977

Tetracarbonylnickel katalysiert die Cotrimerisation von 3,3-Dimethyl-1-cyclopropen (**1**) und Kohlenmonoxid zu 3,3,7,7-Tetramethyl-*trans*-tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan-5-on (**5**) und 2-Isopropyl-6,6-dimethylbicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-on (**6**). Außerdem entstehen aus **1** das Cyclodimere **2** sowie die Cyclotrimeren **3** und **4**. – Eine Codimerisation von **1** mit Acrylsäure- sowie *trans*-Crotonsäure-methylester an Tetracarbonylnickel gelingt praktisch nicht.

Cyclic Ketones from 3,3-Dimethyl-1-cyclopropene and Carbon Monoxide by Catalyzed Cotrimerisation

The tetracarbonylnickel-catalyzed cotrimerisation of 3,3-dimethyl-1-cyclopropene (**1**) and carbon monoxide gives 3,3,7,7-tetramethyl-*trans*-tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan-5-one (**5**) and 2-isopropyl-6,6-dimethylbicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-one (**6**). Further products are the cyclodimer **2** and the cyclotrimers **3** and **4**. – Tetracarbonylnickel is a poor catalyst for the codimerisation of **1** with methyl acrylate and methyl *trans*-crotonate.

Nickel(0)-Verbindungen katalysieren die Oligomerisation von 3,3-Dimethyl-1-cyclopropen (**1**). Während mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel [Ni(COD)₂] unter Erhalt des C₃-Rings hauptsächlich nichtdestillierbare Öle entstehen, wird **1** mit durch Triorganylphosphin- oder -phosphit modifizierten Nickel(0)-Verbindungen [R₃P/Ni(COD)₂; Ni(PR₃)₄] cyclodimerisiert¹⁾. Demgegenüber erhält man aus **1** und Acrylsäureestern



L = PR₃, R = Alkyl, Aryl; L' = CH₂=CH-CO₂R, RO₂C-CH=CH-CO₂R

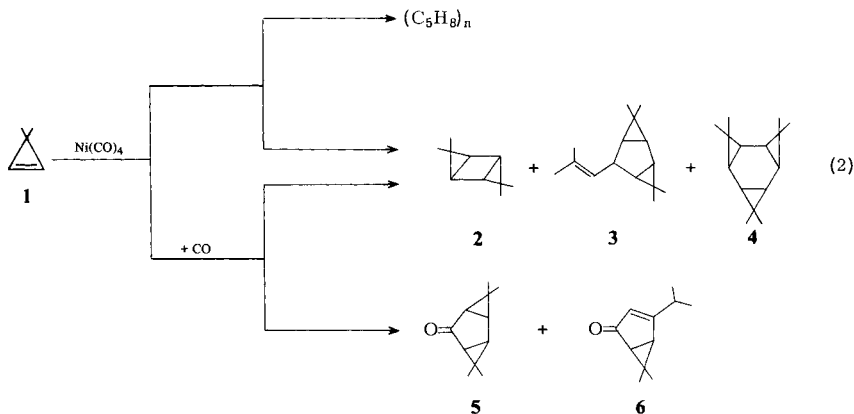
¹⁾ P. Binger und J. McMeeking, *Angew. Chem.* **86**, 518 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 466 (1974).

oder Ethylendicarbonsäureestern in Gegenwart von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (2-Methyl-1-propenyl)-cyclopropan-Derivate¹⁾. **1** reagiert demnach mit Nickel(0)-Verbindungen in Abhängigkeit von weiteren, am Metall gebundenen Liganden entweder unter oxidativer Addition und Kupplung der C=C-Bindungen [Gl. (1), Weg a] oder unter C^2C^3 -Ringöffnung [Gl. (1), Weg b].

Der Reaktionsverlauf nach Weg a konnte inzwischen durch Isolierung von Nickela-cyclopentan-Derivaten sicher nachgewiesen werden²⁾. Die in Weg b formulierten Zwischenstufen sind noch hypothetisch. Die Ni(0)-katalysierte Oligomerisation von **1** wurde daher mit Hilfe von Tetracarbonylnickel untersucht.

Ergebnisse

Bei Raumtemperatur reagiert **1** in Anwesenheit von katalytischen Mengen Tetracarbonylnickel äußerst heftig. Eine uneinheitlich verlaufende Oligomerisation führt zu ca. 44% Cyclodimeren **2**, zu ca. 14% Cyclotrimeren **3** und **4** im Verhältnis 5:2 sowie zu 36% nichtdestillierbaren Oligomeren mit unbekanntem Strukturen. Das Cyclopentanon-Derivat **5** tritt nur <1% auf. In Gegenwart von freiem CO verläuft die Katalyse wesentlich milder. Höhere Oligomere werden dabei praktisch nicht gebildet. So reagiert **1** am $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Katalysator bei kontinuierlichem Durchleiten von CO zu einem Gemisch, das die cyclischen Ketone **5** (23% Ausbeute) und **6** (18% Ausbeute) sowie die drei Homooligomeren **2**, **3** und **4** (16%, 31% und 8% Ausbeute) enthält. Unter 60–70 at CO-Druck werden im Autoklaven bei Raumtemperatur bis 54% **5** gebildet. Daneben entstehen 11% **2**, 24% **3**, 5% **4** sowie Spuren **6**.



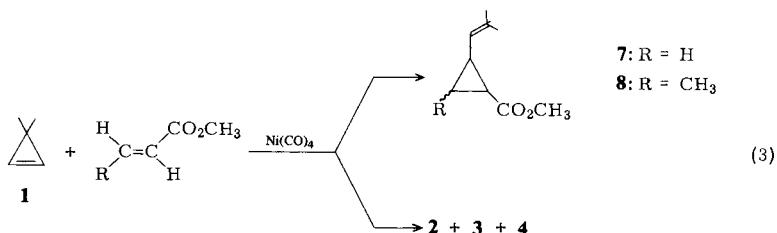
Kohlenmonoxid beeinflusst somit das Reaktionsgeschehen in charakteristischer Weise. Im Gegensatz zu Ansätzen mit Triorganylphosphin- oder -phosphit-Liganden wird **1** bevorzugt cyclotrimerisiert. Aus der Bildung von **2**–**6** folgt, daß am Nickel gebundenes CO eine Oligomerisation nach Weg a und Weg b [siehe Gl. (1)] begünstigt. Außerdem wird CO mit **1** zu **5** und **6** cooligomerisiert, wobei besonders **5** in präparativen Mengen gewonnen werden kann.

Die katalytische Bildung cyclischer Ketone aus Alkenen und Kohlenmonoxid ist bisher mit Ausnahme der von uns kürzlich beschriebenen Synthese eines Homotropo-

²⁾ M. J. Doyle, J. McMeeking und P. Binger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 376.

Derivates³⁾ nicht bekannt. Die Darstellung von Cyclopentanon-Derivaten aus Norbornen und Norbornadien-Verbindungen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ⁴⁾ verläuft nicht katalytisch.

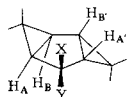
Der CO-Ligand beeinflusst auch deutlich die Codimerisation von **1** mit Acrylsäuremethylester. An $\text{Ni}(\text{COD})_2$ erhält man die Codimeren *cis/trans*-**7** (45%)¹⁾, an $\text{Ni}(\text{CO})_4$ das Dimere **2** (63%) und kaum **7** (<1%). **1** und *trans*-Crotonsäuremethylester reagieren mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ähnlich, doch werden neben 36% **2** und 6% *cis/trans*-**8** zusätzlich noch die Cyclotrimeren **3** und **4** erhalten.



Trennung und Identifizierung der Produkte

2–8 ließen sich mittels präparativer Gaschromatographie⁵⁾ in über 90proz. Reinheit isolieren, wobei aus **6** geringe Mengen einer noch unbekanntten Verbindung entstanden. Die Identifizierung von **2–6** erfolgte durch ihre Massen-, IR- und ¹H-NMR-Spektren (siehe auch experimenteller Teil). Authentisches Material zu Vergleichszwecken stand von **2**⁶⁾, **4**⁷⁾, **7**¹⁾ und **8**¹⁾ zur Verfügung. Die *trans*-Konfiguration der C₃-Ringe bei den neu dargestellten Cyclopentan-Derivaten **3** und **5** ergibt sich eindeutig aus den ¹H-NMR-Spektren. Die Kopplungskonstanten zwischen den Ringprotonen H_B und H_{B'} sind

Tab.: ¹H-NMR-Spektren von **3** und **5**: Chemische Verschiebung (τ-Werte) und Multiplizität der Ringprotonen



	X	Y	H _A	H _{A'}	H _B	H _{B'}	Kopplungskonstante (Hz)
3		H	9.02 (d)	ca. 9.1 ^{a)}	9.50 (d)	ca. 9.1 ^{a)}	$J_{AB} = 6.5; J_{BB'} = 0$
5	O	O	8.48 (dd)		8.77 (dd)		$J_{AB} = 4.6; J_{AB'} = 1.8$ $J_{BB'} = 0$

^{a)} Genaue Signallage durch Methylprotonen verdeckt.

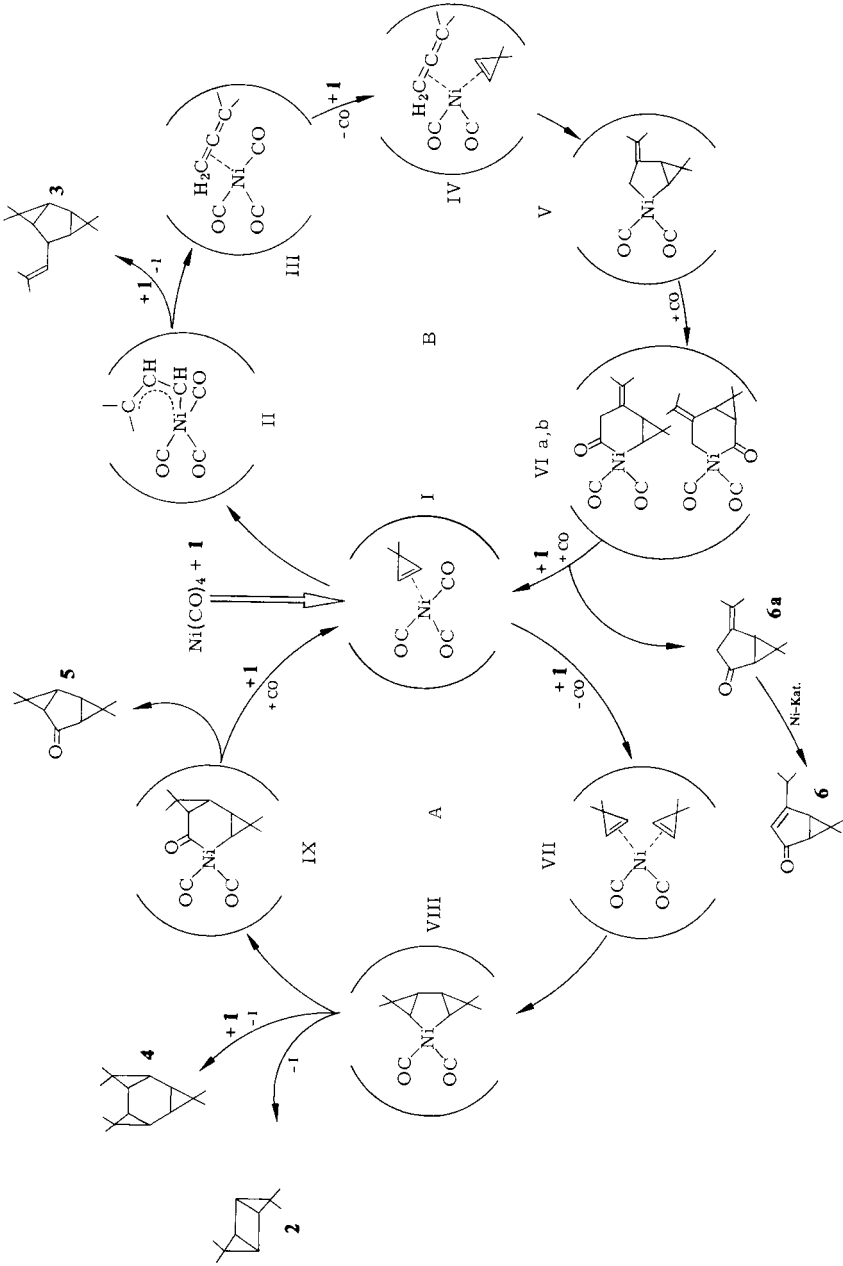
³⁾ P. Binger und U. Schuchardt, *Angew. Chem.* **87**, 715 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 706 (1975).

⁴⁾ ^{4a)} R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1266 (1959). – ^{4b)} C. W. Bird, R. C. Cookson und J. Hudec, *Chem. Ind. (London)* **1960**, 20. – ^{4c)} J. Mantzaris und E. Weissberger, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1873 (1974).

⁵⁾ G. Schomburg und H. Kötter, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.

⁶⁾ P. Binger und M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **135**, 405 (1977).

⁷⁾ P. Binger, G. Schroth und J. McMeeking, *Angew. Chem.* **86**, 518 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 465 (1974).



Schema 1. Vorschlag zum Verlauf der katalytischen Bildung von **5** und **6** aus **1** und CO an Tetracarbonylnickel

Null (siehe Tab.). Der Winkel zwischen diesen C–H-Bindungen beträgt somit ca. 90° . In Übereinstimmung damit findet man bei **3** vier getrennte Methylsignale ($\tau = 9.11$; 9.14; 8.76 und 8.91) und bei **5** zwei getrennte Methylsignale ($\tau = 8.98$ und 9.10) für CH_3 am C_3 -Ring.

6 hat die Molmasse (MS) = 164. Die IR-Absorptionsbanden bei 1690 und 1595 cm^{-1} weisen auf eine C=C–C=O-Konjugation hin. Die Konstitution von **6** folgt schließlich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe experimenteller Teil). Es handelt sich um das 2-Isopropyl-6,6-dimethylbicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-on (**6**).

Zum Verlauf der Katalyse

Für die katalytische Bildung der cyclischen Ketone **5** und **6** sowie der Homooligomeren **2–4** aus **1** und CO schlagen wir die in Schema 1 dargestellten Reaktionscyclen A und B vor. Die mit I–IX bezeichneten Nickelverbindungen sind hypothetische Zwischenverbindungen, die bisher nicht nachgewiesen wurden. **I** sollte somit am CO-modifizierten Nickel(0)-Katalysator das gleiche ambivalente Verhalten wie bei anderen Ni(0)-katalysierten Reaktionen^{1, 7)} aufweisen (siehe auch Gl. (1)).

Der aus Tetracarbonylnickel und **1** entstehende Komplex **I** nimmt eine Art Schlüsselstellung zwischen den zwei Reaktionscyclen ein. Beim Cyclus A erfolgt Verdrängung von CO durch **I**. Über **VII** entsteht das Nickelacyclopentan-Derivat **VIII**, aus dem **2** und **4** hervorgehen können. Die Einschlebung von CO in eine NiC-Bindung liefert das Nickelacyclohexanon-Derivat **IX**, aus dem durch reduktive Eliminierung **I** und **5** entstehen.

Der Cyclus B wird offensichtlich durch eine Umlagerung des π -gebundenen **I** in **I** zu **II** (2-Methyl-1-propenylcarben-Komplex) eingeleitet, aus dem nach zweimaliger Addition von **1** das Cyclootrimer **3** entsteht. 1,2-H-Verschiebung in **II** führt zu **III** und weiter über **IV** und **V** zu den Nickelacyclohexanon-Derivaten **VIa** und/oder **VIb**. Reduktive Eliminierung liefert schließlich **6a**, das jedoch offensichtlich durch Ni-Katalysatoren quantitativ zu **6** isomerisiert wird.

Die Umlagerung von **1** in ein 2-Methyl-1-propenylcarben ist bisher an Kupfer(I)-Verbindungen⁸⁾ und an Eisencarbonylen⁹⁾ beschrieben worden. In letzterem Fall erhält man aus **1** und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in einer stöchiometrischen Reaktion Tricarbonyl(2-methyl-1-propenylketen)eisen. Die Umlagerung von **II** in **III** ist vom photochemisch bekannten¹⁰⁾ Vinylcarben/Allen-Typ und wird nun erstmals an einem Nickelkatalysator beobachtet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – IR¹¹⁾: Perkin-Elmer 521. – MS¹²⁾: Varian CH-5 bei 70 eV. – $^1\text{H-NMR}$ ¹³⁾: Varian A 60 und HA 100; Bruker WP 80 (innerer Standard Benzol oder TMS). – GC¹⁴⁾: analytisch: Varian 1400, 50 m OV 101, FID; präparativ⁵⁾: HUPE-AP6 402, 4 m, 20% EMO, \varnothing 20 mm auf Chromosorb P, Säulendruck 3.0 atü = 4 ml/min N_2 ; Temp. 170°C .

⁸⁾ H.-H. Stechl, Chem. Ber. **97**, 2681 (1964).

⁹⁾ P. Binger und B. Cetinkaya, Veröffentlichung in Vorbereitung.

¹⁰⁾ A. Hartmann, W. Welter und M. Regitz, Tetrahedron Lett. **1974**, 1825.

¹¹⁾ K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.

¹²⁾ D. Henneberg, H. Damen und W. Schmöller, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.

¹³⁾ E. G. Hoffmann und G. Schroth, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.

¹⁴⁾ G. Schomburg und F. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.

Chemikalien: Tetracarbonylnickel und Acrylsäure-methylester (BASF); *trans*-Crotonsäure-methylester (Merck-Schuchardt); 3,3-Dimethyl-1-cyclopropen¹⁵⁾.

Cooligomerisation von **1** mit CO

a) *Unter CO-Druck*: In einen 200-ml-V4A-Stahlautoklaven wird eine Lösung von 0.3 ml Tetracarbonylnickel in 20 ml Toluol eingefüllt, bei -78°C 8.0 g (0.12 mol) **1** zugehebert und 60 at CO aufgepreßt. Der Autoklav wird 24 h bei Raumtemp. geschüttelt (Maximaldruck: 70 at). Nach Abblasen des überschüssigen CO werden 28 g schwach gelbe Lösung ausgefüllt. Fraktionierende Destillation ergibt nach 17.6 g vom Sdp. bis $25^{\circ}\text{C}/0.5$ Torr mit (GC) 91.5% Toluol und 5.1% 3,3,6,6-Tetramethyl-*trans*-tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan (**2**) [d. s. 0.9 g (11%)] 6.8 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. $40-65^{\circ}\text{C}/0.5$ Torr mit (GC) 4.4% **2** [d. s. 0.3 g (ca. 4%)] 59.4% **5** [d. s. 4.0 g (54%)] 0.7% **6** [d. s. 48 mg (ca. 0.3%)] 27% **3** [d. s. 1.8 g (24%)] und 6.1% **4** [d. s. 0.4 g (5%)] 0.5 g Rückstand.

Reindarstellung und Charakterisierung der Produkte: **3**, **4** und **5** wurden mittels präparativer GC rein erhalten.

3,3,7,7-Tetramethyl-5-(2-methyl-1-propenyl)-*trans*-tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan (**3**): 1.2 g 98.9proz. (GC) farblose Flüssigkeit. — MS: $m/e = 204$ (12%); 189 (24); 161 (49); 147 (25); 133 (49); 119 (76); 110 (56); 105 (80); 91 (60); 69 (71); 55 (58) und 41 (100). — IR (unverdünnt): $1640-1660\text{cm}^{-1}$ (breit, C=C). — ¹H-NMR (Benzol, 100 MHz): $\tau = 4.65$ (d mit Feinaufspaltung, $J = 7.5$ Hz, 1H); 7.08 (dd mit Feinaufspaltung, $J = 7.5$ Hz und ca. 4 Hz, 1H); 8.38 (s, 3H); 8.45 (s, 3H); 8.76 (s, 3H); 8.91 (s, 3H); 9.02 (d, $J = 6.5$ Hz, 1H); 9.12 (m mit s bei 9.11 und 9.14, 8H) und 9.50 (d, $J = 6.5$ Hz, 1H).

C₁₅H₂₄ (204.4) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.36 H 11.60

3,3,6,6,9,9-Hexamethyltetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (**4**): 0.2 g 94.4proz. (GC) **4**; Rest (GC) 2.4% **3**. — MS-, IR- und ¹H-NMR-Spektren übereinstimmend mit authent. Probe⁷⁾.

3,3,7,7-Tetramethyl-*trans*-tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan-5-on (**5**): 3.6 g 99.6proz. (GC) farblose Flüssigkeit. — MS: $m/e = 164$ (M⁺, ca. 2%); 149 (5); 136 (100); 121 (96); 105 (27); 93 (65); 79 (36); 41 (31) und 28 (33). — IR: 1715cm^{-1} (intensiv; C=O).

C₁₁H₁₆O (164.2) Ber. C 80.44 H 9.82 O 9.74 Gef. C 80.60 H 9.86 O 9.52

b) *Bei Atmosphärendruck*: 0.3 ml Tetracarbonylnickel werden in 20 ml Benzol gelöst. Unter kontinuierlichem Durchleiten eines schwachen CO-Stroms werden bei Raumtemp. in 2 h 8.0 g (0.12 mol) **1** zugetropft (-78°C -Tropftrichter und Rückflußkühler), wobei die Innentemperatur auf max. 30°C steigt und sich die Farbe der Lösung von Farblos über Hellgelb nach Orange ändert. Nach 20 h Röhren bei $25-30^{\circ}\text{C}$ wird destilliert. Man erhält nach 18.2 g vom Sdp. bis $30^{\circ}\text{C}/0.5$ Torr mit (GC) 92.1% Benzol und 6.9% **2** [d. s. ca. 1.3 g (16%)] 6.7 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. $45-50^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr mit (GC): 26.9% **5** [d. s. 1.8 g (22.5%)] 21.6% **6** [d. s. 1.5 g (18%)] 37.4% **3** [d. s. 2.5 g (31.3%)] und 9.7% **4** [d. s. 0.65 g (8.1%)] 0.59 g Rückstand.

Anmerkung: Ein Vergleichsexperiment ohne Durchleiten von CO liefert neben 2.9 g (36.4%) nichtdestillierbaren Oligomeren 3.5 g (43.7%) 3,3,6,6-Tetramethyl-*trans*-tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan (**2**), 0.44 g (5.5%) **6**, 0.77 g (9.6%) **3**, 0.3 g (3.8%) **4** und ca. 0.08 g (0.6%) **5**.

Reindarstellung und Charakterisierung von 2-Isopropyl-6,6-dimethylbicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-on (**6**): Mittels präp. GC wurden ca. 0.3 g **6** als farblose Flüssigkeit abgetrennt; dabei trat teilweise Umwandlung zu einer unbekanntem Verbindung ein. Zusammensetzung der isolierten Probe (GC): 93% **6**, 2.7% **5** und 3.3% unbekanntem Verbindung. — **6**: MS: $m/e = 164$ (M⁺, 40%); 149 (33) und 121 (100). — IR (unverdünnt): 1690 (C=O), 1595 und 865cm^{-1} (C=C). — ¹H-

¹⁵⁾ P. Binger, Synthesis 1974, 190.

NMR (CCl₄, 80 MHz): $\tau = 4.48$ (s, 1H); 7.63 (sept., $J = 7$ Hz, 1H); 7.96 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H); 8.21 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H) und [9.02 (s) und 9.05 (d, $J = 7$ Hz) zusammen 12H].

C₁₁H₁₆O (164.2) Ber. C 80.44 H 9.82 O 9.74 Gef. C 80.50 H 9.66 O 9.82

Versuche zur Codimerisation von **1**

a) Mit *Acrylsäure-methylester*: Zu 0.3 ml Ni(CO)₄ in 30 g *Acrylsäure-methylester* wird bei Raumtemp. eine Lösung von 16 g (0.23 mol) **1** in 19 g *Acrylsäure-methylester* getropft. Unter Erwärmen auf max. 40°C verändert sich die Lösung von Farblos über Rot nach Grün. Nach 5 h Rühren bei 40°C wird destilliert. Man erhält nach 37.1 g farbloser Flüssigkeit vom Sdp. bis 25°C/12 Torr mit (GC) 90.2% *Acrylsäure-methylester* und 8.9% **2** [d. s. ca. 3.3 g (20.6%)]; 14.1 g vom Sdp. 30–50°C/12 Torr mit (GC) 48.6% *Acrylsäure-methylester*, 47.3% **2** [d. s. ca. 6.7 g (42%)] und 1.2 und 1.4% *cis* und *trans*-2-(2-Methyl-1-propenyl)-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (**7**) [d. s. 0.23 g (0.7%)]; 11.7 g olivgrüner, zäher Rückstand.

b) Mit *trans-Crotonsäure-methylester*: Zu 0.3 ml Ni(CO)₄ in 34 g (0.34 mol) *trans-Crotonsäure-methylester* werden in 2 h bei Raumtemp. 12 g (0.18 mol) **1** getropft, wobei die Temp. der Reaktionslösung durch Kühlen auf max. 30°C gehalten wird. Die nunmehr dunkelrote Lösung wird nach 3 h Rühren bei Raumtemp. destilliert. Nach 34.2 g farbloser Flüssigkeit vom Sdp. bis 30°C/12 Torr mit (GC) 89.9% *trans-Crotonsäure-methylester* und 9.9% **2** [d. s. ca. 3.4 g (28%)] erhält man 5.7 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. 61–65°C/0.5 Torr mit (GC) 18.1% *trans-Crotonsäure-methylester*; 17.9% **2** [d. s. ca. 1.0 g (ca. 8%)]; 9.6% (2 Peaks im Verhältnis 2:1) *cis*- und *trans*-2-Methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (**8**) [d. s. ca. 0.6 g (6%)]; 39.9% **3** [d. s. ca. 2.3 g (19%)] und 7.1% **4** [d. s. ca. 0.4 g (4%)]; 5.4 g dunkelbrauner, zäher Rückstand.

[389/77]