

NICKEL(0)-KATALYSIERTE [3+2]CYCLOADDITIONEN
VON (DIORGANYLMETHYLEN)CYCLOPROPANEN MIT ELEKTRONENARMEN OLEFINEN

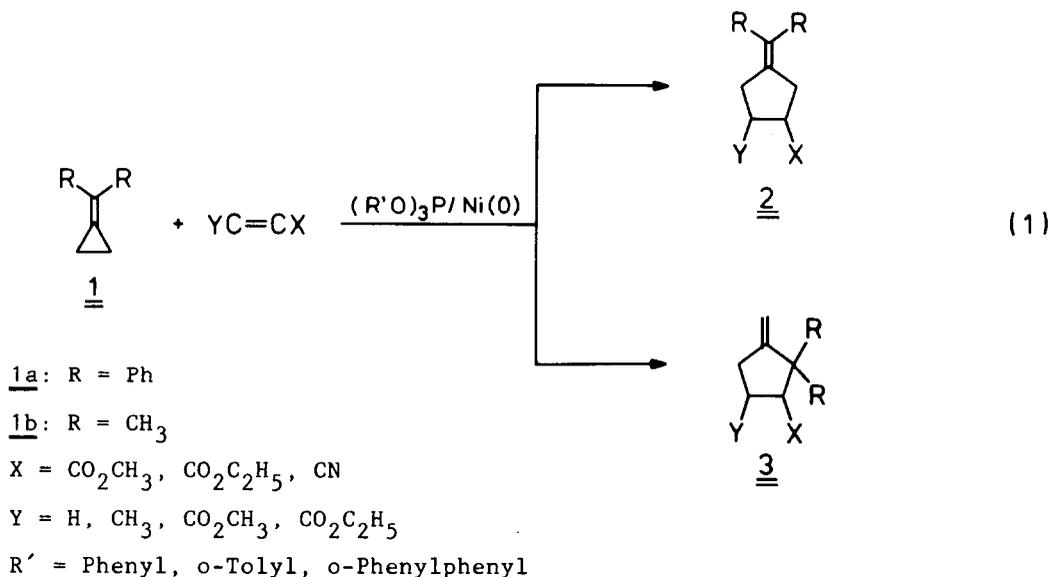
Paul Binger* und Petra Wedemann
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1; D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
Bundesrepublik Deutschland

Abstract: [3+2]Cycloadditions of (diorganylmethylene)cyclopropanes (R = Ph; CH₃) with electron-deficient olefins are catalyzed by triarylphosphite - Ni(0)-compounds to give (diorganylmethylene)cyclopentane derivatives in high yields.

Vor kurzem haben wir über Nickel(0)-katalysierte [3+2]Cycloadditionen von (Diorganylmethylen)cyclopropanen, wie 1,1-Diphenyl- (1a) und 1,1-Dimethylmethylen-cyclopropan (1b) mit bestimmten Alkenen (Norbornen, Styrol, Ethylen) berichtet¹⁾, wobei der Dreiring entgegen dem Verhalten von an der Doppelbindung unsubstituierten Methylen-cyclopropanen^{2,3)} zwischen C² und C³ geöffnet wird.

Wir konnten nun zeigen, daß diese Cycloadditionen auch mit elektronenarmen Olefinen, wie z.B. Alkylacrylaten, Dialkylmaleaten und -fumaraten oder Acrylnitril gelingen, wenn man als Katalysator Triarylphosphit-haltige

Nickel(0)verbindungen einsetzt. Die Codimerisierungen laufen nach der allgemeinen Gl.1 bei 50-120 °C innerhalb weniger Stunden ab. Die dabei erhältlichen Methylencyclopentanderivate sind in Tab.1 zusammengefaßt.

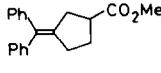
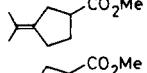
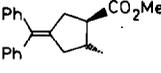
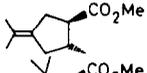
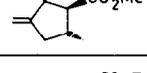
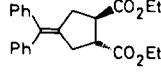
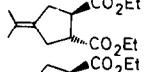
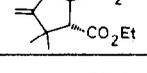
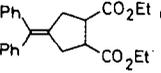
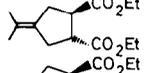
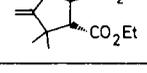
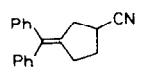
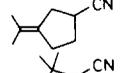
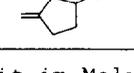


Es zeigte sich, daß 1a ausschließlich Methylencyclopentanderivate vom Typ 2 liefert, mit 1b dagegen unter teilweiser Wanderung der Methylreste, wahrscheinlich über Trimethylenmethan-Nickel-Intermediate, Gemische von 2 und 3 entstehen. Trans-Alkene ergeben unter Erhalt der Stereochemie nur trans-2 und trans-3 (Versuch 3-6), Dialkylmaleate werden aber während der Reaktion teilweise (Versuch 7) oder vollständig (Versuch 8) isomerisiert^{3,5}).

Im Gegensatz zu den entsprechenden Palladium(0)-katalysierten Reaktionen⁴), sind Cycloadditionen mit 2-Cycloalkenonen bislang nicht gelungen. Ebenso wenig konnten Codimerisierungen mit Methylvinylketon oder Acrolein erreicht werden. In all diesen Fällen tritt rasche Oligomerisation der Alkene ein.

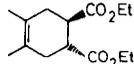
Als Katalysator haben sich Gemische von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel [Ni(COD)₂] oder 1,5,9-Cyclododecatriennickel [Ni(CDT)] mit Triarylphosphiten (Aryl = Phenyl, o-Tolyl oder o-Phenylphenyl) im Molverhältnis 1:1 oder 1:2 besonders bewährt. In Anwesenheit von Triphenylphosphan verlaufen die

Tab.: Ni(0)-katalysierte Codimerisierungen von 1a,b mit elektronenarmen Olefinen [Lösungsmittel: Toluol]

Versuch	1 [mmol]	Olefin [mmol]	Kat. ^{a)}	Reaktionsbed.		Codimere			
				Temp. [°C]	Zeit [h]	Struktur ^{b)}	Ausb. [%]	Sdp. [°C/Torr]	Schmp. [°C]
1	a [100]	 [200]	A	50	8		79	160/0,001	80
2	b [100]	 [200]	B	100	5	 	81 14	} 30-40/0,001	-
3	a [23]	 [46]	B	120	5		75		110/0,001
4	b [80]	 [160]	B	110	5	 	14 46	} 50-55/0,01	-
5	a [20]	 [40]	B	100	3		98		150/0,001
6	b [70]	 [140]	B	120	5	 	56 34	} 60-80/0,001	-
7	a [20]	 [50]	B	120	5		c 28 tr 69		} 140-160/0,001
8	b [70]	 [140]	B	130	10	 	57 ^{c)} 23 ^{c)}	} 60-80/0,001	
9	a [27]	 [54]	A	120	5		82		110-120/0,001
10	b [63]	 [85]	A	120	5	 	47 4	} 20-30/0,001	-

a) Katalysator A: Ni(CDT) und Triarylphosphit im Molverh. 1:1
 B: Ni(COD)₂ und Triarylphosphit im Molverh. 1:1

b) Die Methylencyclopentanderivate wurden durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten (MS, IR, ¹H-NMR) zweifelsfrei identifiziert.

c) zusätzlich 10% 

Reaktionen deutlich langsamer, und mit Trialkylphosphanen als steuernden Liganden erfolgt meist keine Reaktion. Die Reaktivität sinkt somit mit zunehmender Basizität des phosphororganischen Liganden.

Die hier beschriebenen [3+2] Cycloadditionen von 1a, b mit elektronenarmen Olefinen sind eine interessante Variante des bisher bekannten, Pd(0)-katalysierten Einstufenverfahrens zur Darstellung von Methylencyclopentanen^{1-4,5)}, die sich von diesem durch Verwendung der billigeren Ni(0)-Katalysatoren unterscheidet.

Ein direkter Nachweis der nickelorganischen Zwischenstufen, die während der Katalysezyklen durchlaufen werden, gelang bisher nicht.

Literatur

- 1) P. Binger und P. Bentz, J. Organomet. Chem. 221, C 33 (1981).
- 2a) R. Noyori, T. Odagi und H. Takaya, J. Am. Chem. Soc. 92, 5780 (1970).
- b) R. Noyori, T. Ishigami, N. Hayashi und T. Takaya, J. Am. Chem. Soc. 95, 1674 (1973).
- 3) P. Binger, M. Cetinkaya, M.J. Doyle, A. Germer und U. Schuchardt, Fundamental Research in Homogeneous Catalysis, Vol.3 p.271-284, Plenum Press New York, 1979.
- 4) P. Binger und P. Bentz, Angew. Chem. 94, 636 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 62 (1982); Angew. Chem. Suppl. 1982, 153.
- 5) B.M. Trost und D.M.T. Chan, J. Am. Chem. Soc. 105, 2315 (1983).

(Received in Germany 2 August 1983)