

REGIOSELEKTIVE [3+2]CYCLOADDITIONEN VON METHYLENCYCLOPROPAN MIT
ELEKTRONENARMEN OLEFINEN AN R_3P -NICKEL(O)-KATALYSATOREN.

Paul Binger* und Petra Wedemann

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Kaiser-Wilhelm-Platz 1; D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Bundesrepublik Deutschland

Abstract: The triorganyl-phosphane/-phosphite-Ni(0) catalyzed [3+2]cycloaddition of methylenecyclopropane (1) with electron deficient alkenes leads regioselectively to 2,3- or 3,4-disubstituted methylenecyclopentanes depending on the electronic properties of the olefin.

Methylenecyclopropan (1) und seine verschieden substituierten Derivate sind interessante Ausgangsmaterialien für Ni(0)- oder Pd(0)-katalysierte [3+2]Cycloadditionen mit anderen Olefinen. Während triorganylphosphanhaltige Pd(0)-Verbindungen immer eine C^2/C^3 -Dreiringöffnung zu 3,4-disubstituierten Methylenecyclopentanen induzieren^{1,2}), gelang dieser Reaktionstyp an Ni(0)-Katalysatoren bisher nur mit (Diorganylmethylen)cyclopropanen³). 1 und seine am Dreiring substituierten Derivate konnten dagegen nur in wenigen Beispielen an phosphan- oder phosphitfreien Ni(0)-Katalysatoren über Nickelacyclopentane in 2,3-disubstituierte Methylenecyclopentane überführt werden^{4,5}). An trialkylphosphanhaltigen Ni(0)-Katalysatoren reagiert 1 unter Trimerisierung⁶).

Wir konnten nun zeigen, daß 1 an triphenylphosphan- oder organylphosphithaltigen Ni(0)-Katalysatoren⁷) mit einer größeren Auswahl von elektronenarmen Olefinen [3+2]Cycloadditionen zu Methylenecyclopentanen eingeht. Charak-

teristisch für diese Cycloadditionen ist, daß sie in Abhängigkeit von den elektronischen Eigenschaften der Zweitolefine regioselectiv zu 2,3- oder 3,4-disubstituierten Methylencyclopentanen verlaufen.

So reagieren trans-2-Alkylacrylsäuremethylester, wie z.B. trans-Methylcrotylat (2b), trans-2-Hexencarbonsäuremethylester (2c) und trans-2-Hexendicarbonsäuredimethylester (2d) oder trans-Crotonaldehyd (2g) an den genannten Ni(0)-Katalysatoren mit 1 ausschließlich zu 3 (b-d, g) in ca. 50% Ausbeute. Die Verbindungen 3 treten als cis/trans-Isomere auf, d.h. während der Reaktion tritt eine teilweise Isomerisierung ein (siehe Gl.1 und Tab.1).

Dagegen werden mit Diethylmaleat (cis-2e), Diethylfumarat (trans-2e) oder 2,3-Dicarbomethoxynorbornen (2f) cis/trans 4e bzw. 4f gebildet. Mit cis-2e und trans-2e entstehen in geringen Mengen auch die Cotetrameren cis/trans-5e. Während im Cycloadditionsprodukt von trans-2e die Stereochemie des Ausgangsolefins zu 96% erhalten bleibt, tritt mit cis-2e weitgehend Isomerisierung zu trans-4e ein; 2f liefert reines exo-4f. Interessant ist vor allem das Verhalten von Diethylmaleat (cis-2e), da dieses Olefin bekanntlich an phosphanfreiem Ni(COD)₂-Katalysator in glatter Reaktion nach Weg a in Gl.1 cis-3e liefert⁴⁾, während mit Bis(acrylonitril)nickel(0) als Katalysator ein Gemisch von cis-3e und trans-4e im Verhältnis 89:6 entsteht⁸⁾.

Methylacrylat (2a) ergibt mit 1 an den genannten Ni(0)-Katalysatoren 3a (R=H) in bis zu 55% Ausbeute, wobei es offenbleiben muß, ob 3a nach Weg a oder b in Gl.1 gebildet wird.

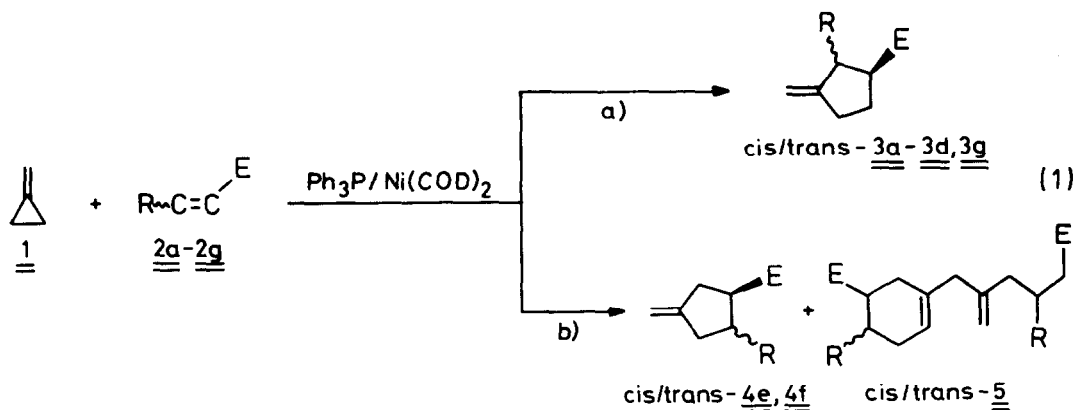
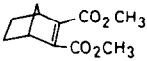


Tabelle 1: Codimerisierungen des Methylencyclopropans (1) mit elektronenarmen Olefinen katalysiert durch $\text{Ph}_3\text{P}/\text{Ni}(\text{COD})_2$ [Molverh. 1:1] ^{a)}

<u>2</u>	R~C=C ^E		Ausbeute [%] ^{b)}	Sdp. [°C/Torr]	Codimere ⁹⁾			
	R	E			Zusammensetzung			
					cis- <u>3</u>	trans- <u>3</u>	cis- <u>4</u>	trans- <u>4</u>
a	H	CO ₂ CH ₃	55[70]	54/12				
trans-b	CH ₃	CO ₂ CH ₃	55[78]	27/0,4	22	78	-	-
trans-c	1-C ₃ H ₇	CO ₂ CH ₃	50[60]	45/0,1	27	73	-	-
trans-d	CH ₃ O ₂ CCH ₂ CH ₂	CO ₂ CH ₃	49[50]	85-90/0,3	28	72	-	-
cis-e	CO ₂ Et	CO ₂ Et	42 ^{c)} [50]	50-55/0,001	-	-	25	75
trans-e	CO ₂ Et	CO ₂ Et	72 ^{d)} [83]	50-55/0,001	-	-	4	96
cis-f		CO ₂ CH ₃	62[77]	150/1,0	-	-	100	-
trans-g	CH ₃	CHO	54[61]	45-50/12	9	91	-	-

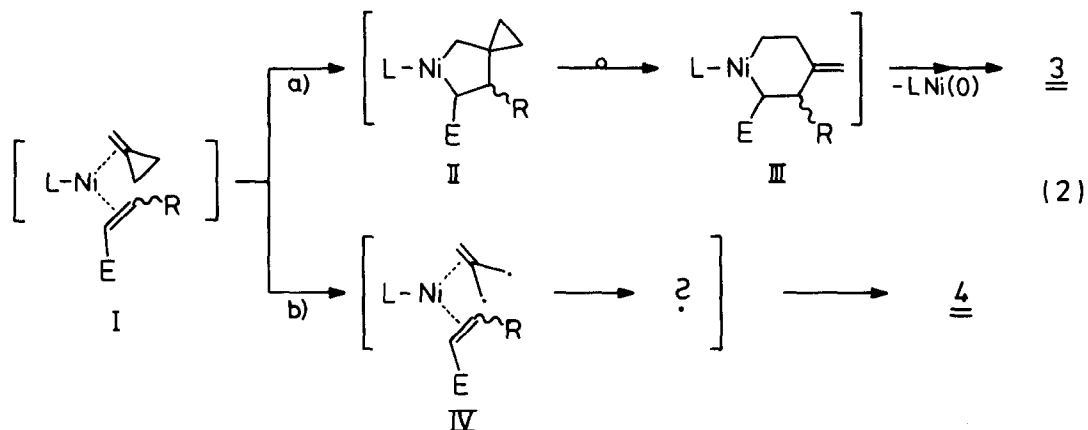
a) Typischer Versuch: 0,2 mmol $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und 0,2 mmol PPh_3 in 10 ml Toluol; 100 mmol 1 und 200 mmol Olefin; 100 ml V-4A-Stahlautoklav; Reaktionsbedingungen: 80-100°C, 5h.

b) berechnet auf eingesetztes [ungesetztes] Olefin

c) zusätzlich entstehen 6% cis/trans-5

d) zusätzlich entstehen 4% cis/trans-5

Nach den hier geschilderten Ergebnissen ist es jetzt möglich aus 1 und elektronenarmen Olefinen durch Wahl des geeigneten Ni(0)- oder Pd(0)-Katalysators gezielt 2,3- oder 3,4-substituierte Methylencyclopentane im präparativen Maßstab darzustellen. Von den hierbei eingeschlagenen, unterschiedlichen Reaktionswegen ist uns bisher nur Weg a in Gl.1 in Einzelheiten verständlich. Nach Gl.2a sollte, ausgehend vom Zwischenprodukt I, das Nickelacyclopentanderivat II¹⁰⁾ und daraus durch Umlagerung Komplex III entstehen aus dem 3 gebildet wird. I könnte auch die Ausgangssituation für Weg b in Gl.1 beschreiben. Allerdings kommt es hier nicht zur oxidativen Koppelung. Stattdessen tritt die Öffnung des Dreirings zwischen C² und C³ ein, die über noch unbekannt metallorganische Zwischenstufen zu 4 führt.



Literatur

- 1) P. Binger, M. Cetinkaya, M.J. Doyle, A. Germer und U. Schuchardt; *Fundamental Research in Homogenous Catalysis*, Vol.3, p 271-284, Plenum Press New York, 1979.
 - 2) P. Binger und P. Bentz; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21,622 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* 1385 (1982).
 - 3a) P. Binger und P. Wedemann; *Tetrahedron Letters* 24, 5847 (1983).
 - b) P. Binger und P. Bentz; *J. Organomet. Chem.* 221, C 33 (1981).
 - 4) P. Binger, A. Brinkmann und P. Wedemann; *Chem. Ber.* 116, 2920 (1983).
 - 5) R. Noyori, T. Odagi und H. Takaya; *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5780 (1970).
 - 6) P. Binger, A. Brinkmann und J. McMeeking; *Liebigs Ann. Chem.* 1977, 1065.
 - 7) Getestet wurden: Triphenyl-, Tri-*o*-phenylphenyl-, Triisopropyl- und Trihexafluorisopropylphosphit; Triphenylphosphan und Triethylphosphan.
 - 8a) R. Noyori, Y. Kumagai, I. Umeda und H. Takaya; *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4018 (1972).
 - b) R. Noyori und M. Yamakawa; *Tetrahedron Letters* 1978, 4823.
 - 9) 3 und 4 wurden durch Elementaranalyse und ihre spektroskopischen Daten (IR, MS, ¹H-NMR; bei 3a, b und 4e, f durch Vergleich mit veröffentlichten Daten) charakterisiert.
 - 10) A. Stocki und R. Hoffmann; *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2952 (1980).
- (Received in Germany 8 November 1984)