

## 6-METHYLEN-BICYCLO[3.3.0]OCTAN-2-ONE DURCH NICKEL(0)-KATALYSIERTE [3+2]CYCLOADDITION VON METHYLENCYCLOPROPANEN MIT 2-CYCLOPENTENON

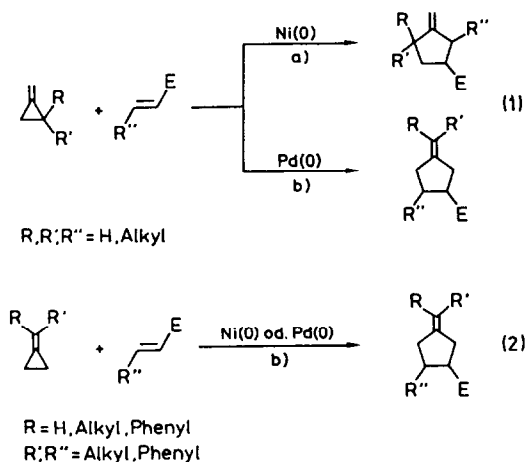
Paul Binger\* und Bernd Schäfer

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

D-4330 Mülheim a.d. Ruhr, Bundesrepublik Deutschland

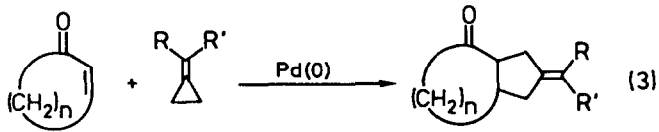
**Abstract:** 6-Methylene-bicyclo[3.3.0]octane-2-ones are obtained in good yields by Ni(0)-catalyzed codimerizations of 2-cyclopentenone with methylenecyclopropanes in the presence of triethylborane as a Lewis acid.

Methylenecyclopropane 1 haben sich als interessante Bausteine für die Synthese von Methylenecyclopentanen durch metall-katalysierte (M=Ni(0); Pd(0)) [3+2]Cycloadditionen mit Alkenen bewährt<sup>1</sup>. Die Chemo Selektivität dieser Cycloadditionen hängt entscheidend von der Wahl des Katalysators ab. An der Doppelbindung unsubstituierte Methylenecyclopropane reagieren an Ni(0)-Katalysatoren unter formaler proximaler Ringöffnung (Weg a in Gl. 1); distale Dreiringöffnung (Weg b in Gl. 1) erfolgt an Pd(0)-Katalysatoren. Dagegen codimerisieren an der Doppelbindung substituierte Methylenecyclopropane unabhängig vom Katalysortyp einheitlich unter distaler Dreiringöffnung (Gl. 2).



Bei Verwendung von 2-Cycloalkanonen gelingen auch Anellierungen zu 7-Methylen-bicyclo[n.3.0]alkanonen (Gl. 3). Charakteristisch für diese Reaktionen war bisher, daß sie nur an Pd(0)-Katalysatoren

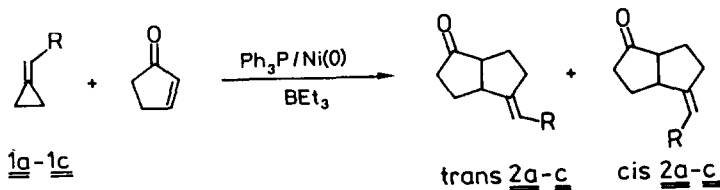
durchführbar sind<sup>1a,2,3</sup>.



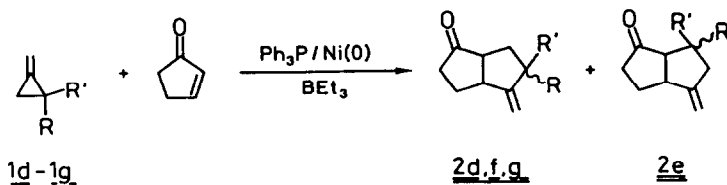
R, R' = H, Alkyl, Phenyl  
n = 2 - 4

Wir haben nun gefunden, daß sich in Anwesenheit von Triethylboran 2-Cyclopentenon mit Methylen-cyclopropanen auch an Ni(0)-Katalysatoren umsetzen läßt. Besonders bemerkenswert ist, daß mit diesem Katalysatorsystem an der Doppelbindung substituierte, wie unsubstituierte Methylen-cyclopropane 1a-1g chemoselektiv im gleichen Sinn reagieren. Man erhält unter proximaler Öffnung des Dreirings die 6-Methylen-bicyclo[3.3.0]octan-2-one 2a-2g<sup>4</sup> in 37-75prozentiger Ausbeute. Hervorzuheben ist ferner die Regiospezifität der Cycloadditionen mit den 2-substituierten Methylen-cyclopropanen 1d-1g. Mit R = Methyl (1d, 1g) oder Trimethylsilyl 1f bilden sich ausschließlich die in 7-Stellung substituierten 6-Methylen-bicyclo[3.3.0]octan-2-one 2d, 2f bzw. 2g; 2-Phenylmethylen-cyclopropan (1e) liefert dagegen nur 6-Methylen-8-phenylbicyclo[3.3.0]octan-2-on (2e).

Mit den substituierten Methylen-cyclopropanen 1b und 1c erfolgt die [3+2]Cycloaddition stereoselektiv, da in den Produkten 2b und 2c der Substituent bevorzugt (2b:85%) oder ausschließlich 2c trans gebunden ist. Die Stereoselektivität der Cycloaddition mit den ringsubstituierten Methylen-cyclopropanen 1d-1f ist dagegen weniger ausgeprägt. Man erhält die endo/exo-Derivate 2d-2f im Verhältnis von ca. 2:1.



Edukt		Produkt					
Nr.	R	Nr.	Ausb. [%]	trans	cis	Sdp	Schmp.
<u>1a</u>	H	<u>2a</u>	50	-	-	48°C/0.1 Torr	-
<u>1b</u>	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	<u>2b</u>	68	85	15	80-82°C/0.001 Torr	-
<u>1c</u>	Ph	<u>2c</u>	72	100	0	100°C/0.001 Torr	52°C



Edukt			Produkt						
Nr.	R	R'	Nr.	Ausb. [%]	endo	exo	endo	exo	Sdp
<u>1d</u>	CH <sub>3</sub>	H	<u>2d</u>	73	63	37	-	-	60-64°C/0.1 Torr
<u>1e</u>	Ph	H	<u>2e</u>	75	-	-	61	39	112-115°C/0.001 Torr
<u>1f</u>	SiMe <sub>3</sub>	H	<u>2f</u>	50	68	32	-	-	77°C/0.1 Torr
<u>1g</u>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<u>2g</u>	37 <sup>a)</sup>	-	-	-	-	72-74°C/0.1 Torr

a) zusätzlich entsteht 3-(4-Methylen-2-pentenyl)cyclopentanon in 21% Ausbeute.

Als Katalysator wird bevorzugt Bis(1,5-Cyclooctadien)nickel [Ni(COD)<sub>2</sub>] und Triphenylphosphan im molaren Verhältnis 1:1 verwendet. Wesentlich für das Gelingen der Reaktion ist der Zusatz von 0.1-1 Mol einer Lewisäure, bezogen auf das eingesetzte Cyclopentenon. Als besonders geeignet hierfür haben sich Trialkylborane erwiesen, von denen wir aus praktischen Gründen (bequeme destillative Abtrennung vom Reaktionsprodukt) Triethylboran bevorzugen. Jedoch können auch andere Lewisäuren, wie z.B. Diethyl-ethoxyalan verwendet werden. Nicht geeignet sind Trialkylalane, die sich an das Cyclopentenon addieren, oder halogenhaltige Lewisäuren, (z.B. Et<sub>2</sub>AlCl; TiCl<sub>4</sub>), die den Katalysator zerstören.

Die hier vorgestellten Synthesen von 2 sollten, wie früher beschrieben<sup>5</sup>, über eine oxidative Kupplung von 1 und 2-Cyclopentenon zu den entsprechenden Nickelacyclopentanderivaten verlaufen. Dieser Reaktionsweg wird offensichtlich nur durch die neue Katalysatorkombination [Ni(COD)<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>/BEt<sub>3</sub>] ermöglicht. Dem Triethylboran sollte hierbei die Rolle eines Aktivators des 2-Cyclopentenons zukommen, was eine Wechselwirkung beider Moleküle voraussetzt, deren genaue Natur allerdings noch nicht bekannt ist. Beschrieben ist bisher die über eine Radikalkettenreaktion verlaufende 1,4-Addition von Triethylboran an Vinylketone und Acrolein-Derivate, die mit den β-substituierten Derivaten nur in Anwesenheit eines Radikalspenders durchführbar ist<sup>6</sup>. 6-Methylen-bicyclo[3.3.0]octan-2-one (2) sind wertvolle Bausteine für die Synthese cyclopentanoider Naturstoffe<sup>7</sup>. Ihre Darstellung ist bisher nur in mehrstufigen, stöchiometrischen Anellierungsreaktionen gelungen<sup>8</sup>.

## Literatur

- 1 Übersichtsartikel: <sup>1a</sup> P. Binger, H.M. Büch, Top. Curr. Chem. 135(1987) 77.- <sup>1b</sup> B.M. Trost, Angew. Chem. 98 (1986) 1; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25 (1986) 1.
- 2 P. Binger, P. Bentz, Angew. Chem. 94 (1982) 636.- Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21 (1982) 622.- Angew. Chem. Suppl. 1982, 1385.
- 3 P. Binger, P. Wedemann, Tetrahedron Letters 24 (1983) 5847.
- 4 Alle erstmals dargestellten Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten (MS, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR) eindeutig charakterisiert, z.B. 2a: MS (70eV) m/z (Int. %) = 136 (M<sup>+</sup>, 32), 107(11), 94(36), 93(43), 80(66), 79(100).- <sup>1</sup>H-NMR(Cl<sub>3</sub>CD): δ = 4.89 (m, 2H, C=CH<sub>2</sub>); 3.12 u. 2.56 (m, je 1H; Brückenkopf-H); 2.5-1.8 (br. m, 8H).- 2c: MS (70eV) m/z (Int. %) = 212 (M<sup>+</sup>, 100), 184(15), 183(15), 156(67).- <sup>1</sup>H-NMR(Cl<sub>3</sub>CD): δ = 7.27 (m, 5H, Ph), 6.45 (dd, 1H, >C=CH-Ph), 3.4 u. 2.8 (m, je 1H, Brückenkopf-H), 2.7-1.8 (br. m, 8H).- 2d: MS (70eV) m/z (Int. %) = 150 (M<sup>+</sup>, 41); 135(15); 122(14); 107(33); 95(21); 79(100).- <sup>1</sup>H-NMR (Cl<sub>3</sub>CD) endo-2d : δ = 4.87 u. 4.81 (m, je 1H (C=CH<sub>2</sub>)) [3.19 (m) u. 2.57 (ddd, J = 7.8) je 1H, Brückenkopf H]; 2.50 (m, J = 10.1, 1H, >CH-CH<sub>3</sub>) 2.2 (br. m, 5H); 1.22 (ddd, J = -12.9; 10.1 u. 7.8).- exo-2d : δ = 4.94 u. 4.82 (m, je 1H, >C=CH<sub>2</sub>); [3.23 (m) u. 2.50 (dd, J = 8.8 u. 9.0) je 1H, Brückenkopf-H]; 2.2 (br. m, 6H); 1.41 (ddd, J = -12.5, 10.8 u. 8.8, 1H), 1.00 (d, 3H, CH<sub>3</sub>).- 2e: MS (70eV) m/z (Int. %) = 212 (M<sup>+</sup>, 92); 194(17); 168(69); 155(100).- <sup>1</sup>H-NMR (Cl<sub>3</sub>CD) endo-2e : δ = 7.1 (m, 5H, Ph); 5.03 u. 4.94 (m, je 1H, >C=CH<sub>2</sub>); 3.44 (ddd, J = 10.3, 8.6, 7.8 1H, Ph-CH); 3.24 (m, 1H, Brückenkopf-H); 2.79 (t, J = 8.6, 1H, Brückenkopf-H); 2.61 (m, 2H); 1.93 (br. m, 4H).- exo-2e : δ = 7.15 (m, 5H, Ph); 4.93 (m, 2H, >C=CH<sub>2</sub>); 3.29 (m, 2H, Ph-CH u. Brückenkopf-H); 2.57 (m, 3H); 2.12 (br. m, 4H).
- 5 <sup>5a</sup> P. Binger, A. Brinkmann, P. Wedemann, Chem. Ber. 116 (1983) 2920.- <sup>5b</sup> P. Binger, P. Wedemann, Tetrahedron Letters 26 (1985) 1045.
- 6 <sup>6a</sup> G.W. Kabalka, H.C. Brown, A. Suzuki, S. Honma, A. Arase, M. Itoh, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 710.- <sup>6b</sup> H.C. Brown, G. W. Kabalka, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 714.- <sup>6c</sup> W. Fenzl, R. Köster, H.-J. Zimmermann, Liebigs Ann. Chem. 1975, 2201.
- 7 L.A. Paquette, A.M. Doherty, Polyquinane Chemistry, Springer-Verlag, Berlin 1987.
- 8 <sup>8a</sup> P. Magnus, P.A. Quagliato, Organometallics 1 (1982) 1243.- <sup>8b</sup> E. Piers, Y. Karunaratne, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983 935.

(Received in Germany 4 July 1988)