

Preliminary communication

NICKEL(0)-KATALYSIERTE CODIMERISIERUNGEN VON DIORGANYL-METHYLENCYCLOPROPANEN MIT ALKENEN

PAUL BINGER und PETER BENTZ

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

(Eingegangen den 25. September 1981)

Summary

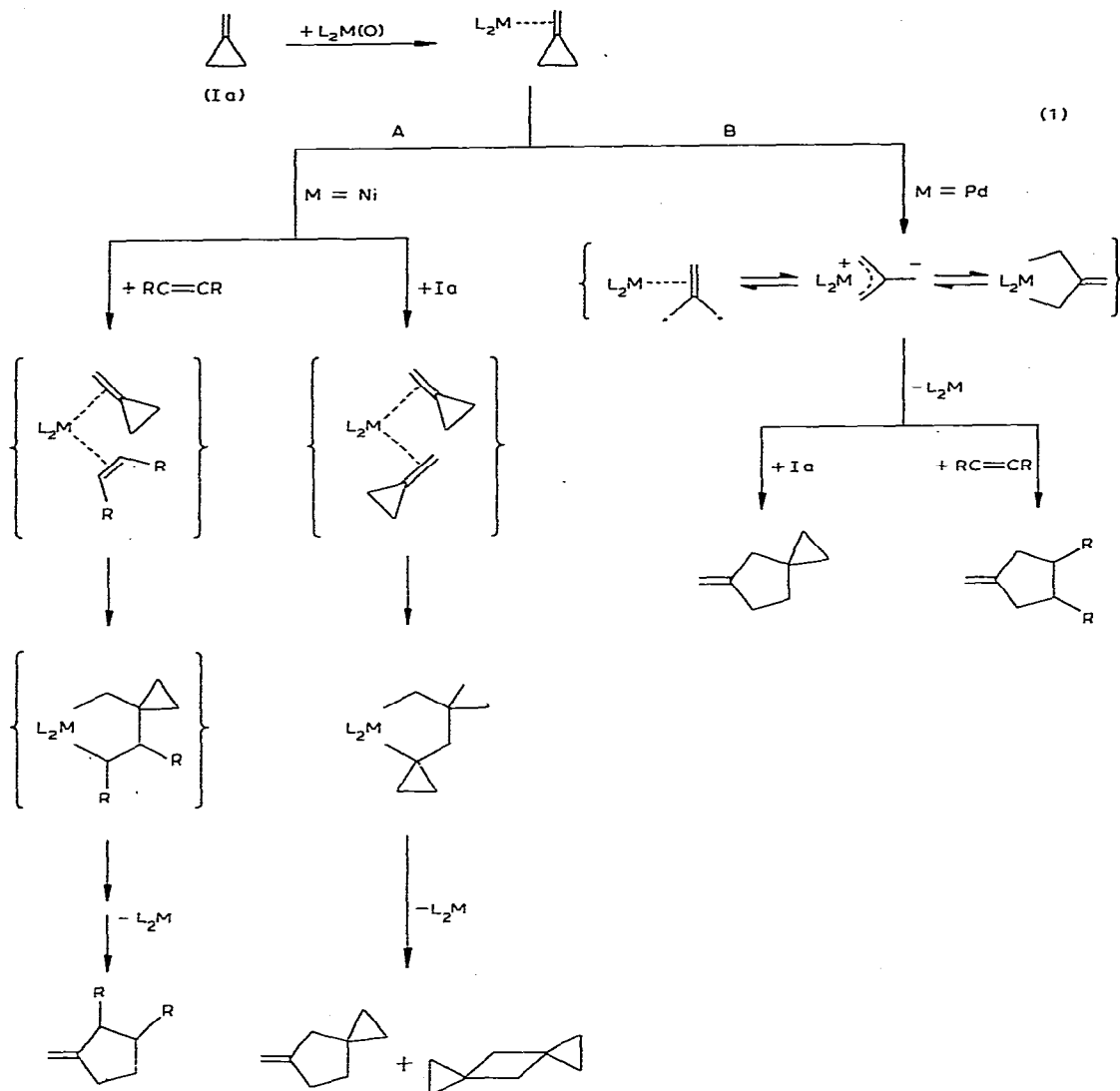
Contrary to methylenecyclopropane, double bond disubstituted methylenecyclopropanes (Ib, Ic) react with nickel(0) catalysts by cleavage of the C(2)–C(3) bond. In the presence of other olefins, such as ethylene, styrene or norbornene, a relatively mild cyclodimerisation to methylenecyclopentanes (IIb, IIc–IVb, IVc) is achieved.

Der Verlauf der Übergangsmetall(0)-katalysierten Cyclo- und Codimerisierungen des Methylenecyclopropan (Ia) und seiner am Ring substituierten Derivate wird entscheidend von der Art des verwendeten Metalls beeinflusst. An Nickel(0)-Katalysatoren entstehen über Nickelacyclopentan-Derivate Cyclobutane und/oder Methylenecyclopentane [1,2], an Palladium(0)-Katalysatoren dagegen bilden sich unter Dreiringöffnung zwischen C(2) und C(3) ausschliesslich Methylenecyclopentane [3].

Wir konnten jetzt zeigen, dass dieses unterschiedliche Verhalten der Ni- und Pd-Katalysatoren nicht prinzipieller, sondern nur gradueller Natur ist.

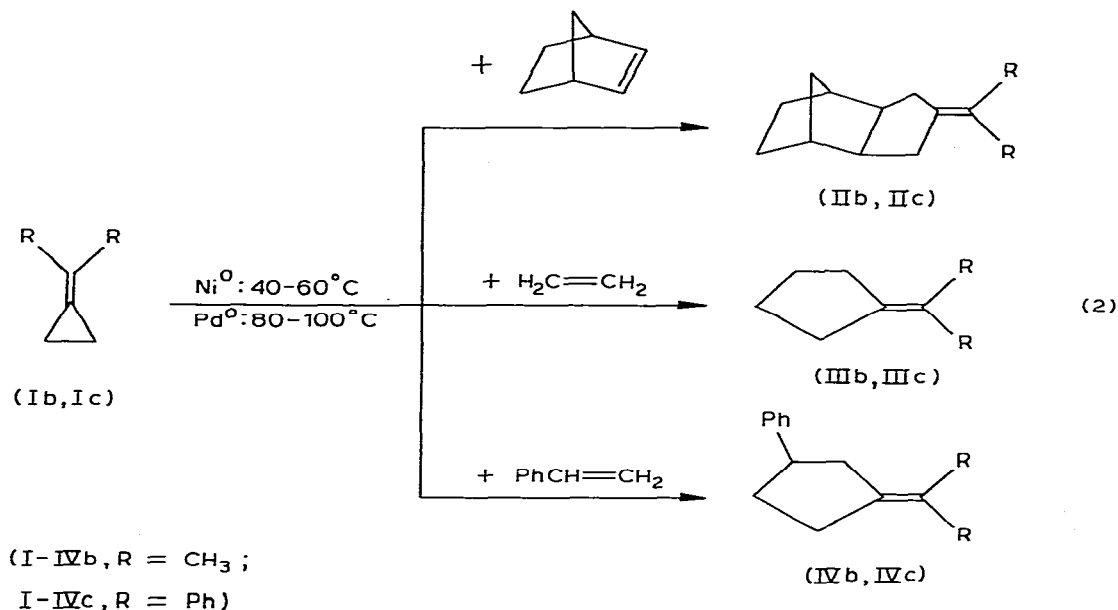
Setzt man an der Doppelbindung disubstituierte Methylenecyclopropane wie Isopropylidencyclopropan (Ib) oder Diphenylmethylenecyclopropan (Ic) mit Norbornen, Ethylen oder Styrol um, so findet sowohl an Nickel(0)- wie auch an Palladium(0)-Katalysatoren Codimerisierung zu den entsprechend substituierten Methylenecyclopentanen IIb, IIc, IIIb, IIIc bzw. IVb, IVc statt. Die Palladium(0)-katalysierten Codimerisierungen von Ib mit Ethylen und Styrol werden allerdings von einer Isomerisierung des Ib zu 2,3-Dimethyl-1,3-butadien überlagert [4]. Die analogen Reaktionen treten mit Ia nur an Palladium(0)-Katalysatoren ein [3]. Nickel(0)-Katalysatoren bewirken eine reine Cyclodimerisierung von Ia (Weg A in Gl. 1), ohne dass die Olefine mitreagieren [1].

Elektronenarme Olefine wie Malein- oder Fumarsäuredialkylester, reagieren



mit Ic nur an Palladium(0)-Katalysatoren im Sinne von Gl. 2 [4]. An Nickel(0)-Katalysatoren findet mit Ib oder Ic keine Reaktion statt. Offenbar sind diese Olefine zu fest an das Nickel gebunden, sodass keine Wechselwirkung mit Ib oder Ic eintritt.

Als Nickel(0)-Katalysatoren haben wir für diese Codimerisierungen Nickel(0)-Komplexe wie Bis(1,5-cyclooctadien)nickel $[Ni(COD)_2]$ oder 1,5,9-Cyclodecatriennickel $[Ni(CDT)]$ bzw. deren Mischungen mit äquimolaren Mengen eines Triorganylphosphans oder -phosphits verwendet. Die Reaktionen setzen bei 40°C (Norbornen) bis 60°C (Ethylen) ein, sind also unter milderer Bedingungen durchführbar als die entsprechenden Palladium(0)-Katalysen [4]. Die Ausbeuten an IIb, IIc–IVb, IVc liegen alle über 75% [5].



Das unterschiedliche Verhalten von Ia und Ib bzw. Ic an Nickel(0)-Katalysatoren führen wir auf den sterischen Einfluss der beiden Doppelbindungssubstituenten zurück; Im Gegensatz zu Ia werden durch das Nickel nur noch ein Molekül Ib bzw. Ic gebunden. Dadurch entfällt die Möglichkeit einer Nickela-cyclopentanbildung (Gl. 1 Weg A), die jedoch z.B. mit 2,2-Dimethyl- oder auch mit 2,2,3,3-Tetramethyl-methylencyclopropan durchaus durchführbar ist [1c]. Damit ist der Weg frei für Ringöffnungen nach Weg B in Gl. 1, wie sie bisher nur an Palladium(0)-Katalysatoren gefunden wurden [6].

Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 0.4 g (1.5 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und 8.2 g (87 mmol) Norbornen in 8 ml Toluol werden bei 40°C 7.4 g (90 mmol) Ib getropft, wobei sich die Lösung schwach erwärmt. Nach 3 h Rühren bei 60°C wird destilliert. Man erhält nach 9.5 g Vorlauf vom Sdp. bis $25^\circ\text{C}/0.01$ Torr 12.3 g 94.6 proz. (GC) Iib (d.s. 11.8 g (77.5%)) vom Sdp. $55^\circ\text{C}/0.001$ Torr, Schmp. -4°C ; 0.8 g schwarzer, fester Rückstand.

Literatur

- (a) P. Binger, *Angew. Chem.*, **84** (1972) 352; *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, **11** (1972) 309; (b) P. Binger, *Synthesis*, (1973) 427; (c) 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.
- (a) R. Noyori, T. Odagi und H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 5780; (b) R. Noyori, T. Ishigami, N. Hayashi und T. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 1674.
- (a) P. Binger und U. Schuchardt, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 254; *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, **16** (1977) 249; (b) P. Binger und U. Schuchardt, *Chem. Ber.*, **113** (1980) 3334.
- P. Binger und P. Bentz, *Angew. Chem.*, im Druck.
- Iib, Iic–IVb, IVc wurden spektroskopisch (MS, IR, ^1H -NMR) und durch Elementaranalyse einwandfrei identifiziert.
- Die von R. Noyori gefundene Codimerisierung von Ib mit Methylacrylat [2a] an Bis(acrylonitril)-nickel verläuft wahrscheinlich auch nach Weg B Gl. 1.