

ASYMMETRISCHE INDUKTION
BEI DER NICKEL(0)-KATALYSIERTEN [3+2]-CYCLOADDITION
VON METHYLENCYCLOPROPAN MIT CHIRALEN ALKYLACRYLATEN

Paul Binger,* Axel Brinkmann und Wolf Jürgen Richter
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1
4330 Mülheim a. d. Ruhr
Bundesrepublik Deutschland

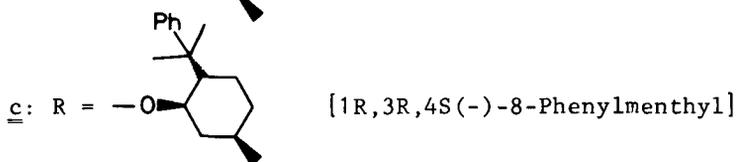
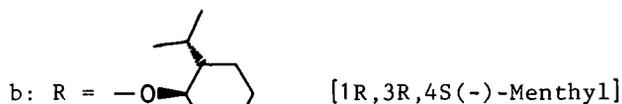
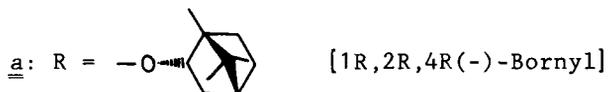
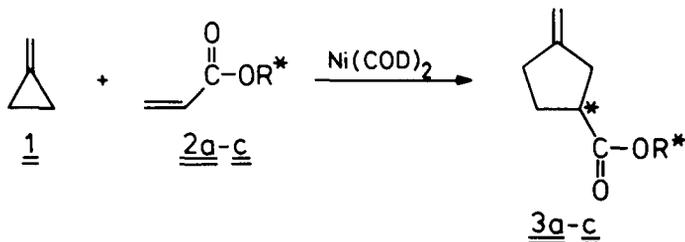
Abstract: Starting from enantiomerically pure alkylacrylates Nickel(0)-catalyzed [3+2] cycloaddition with methylenecyclopropane can be achieved giving 3-methylenecyclopentanecarboxylic acid alkylesters in high yields with 3 to 64% asymmetric induction.

Die Nickel(0)-katalysierte Codimerisierung von Methylenecyclopropan (1) mit Methylacrylat¹⁾ zu 3-Methylenecyclopentancarbonsäuremethylester kann bei Verwendung von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel [Ni(COD)₂] als Katalysator schon unter sehr milden Bedingungen (-20 °C bis Raumtemperatur) durchgeführt werden²⁾.

Nachdem in jüngster Zeit hohe asymmetrische Induktionen bei der Diels-Alder Reaktion zwischen Cyclopentadien und bestimmten enantiomerenreinen Alkyl-

acrylaten gelungen sind^{3,4)}, beschreiben wir hiermit erstmals eine asymmetrische Induktion bei der Ni(0)-katalysierten [3+2]Cycloaddition zwischen 1 und drei optisch aktiven Alkylacrylaten [(-)-Bornylacrylat (2a), (-)-Menthylacrylat (2b) und (-)-8-Phenylmenthylacrylat (2c)^{4a,b)}].

Alle drei Codimerisierungen liefern bei -20 °C bis +40 °C die entsprechenden 3-Methylencyclopentancarbonsäureester 3a-c in hohen chemischen Ausbeuten (80-90%), die asymmetrischen Induktionen fallen jedoch sehr unterschiedlich aus. Während man mit 2a bei 25 °C einen Diastereomerenüberschuß von nur 3% beobachtet, steigt dieser bei Verwendung von 2b auf 25%; mit 2c konnte die bisher höchste asymmetrische Induktion von 64% bei 25 °C Reaktionstemperatur erzielt werden.



Bei der Cycloaddition mit 2b wurde auch die Temperaturabhängigkeit der asymmetrischen Induktion untersucht. Zwischen -20 °C und +25 °C konnte keine Veränderung der Induktion festgestellt werden. Erst bei +40 °C sinkt der Diastereomerenüberschuß von 3b auf 20% d.e.

Tab.1: Asymmetrische Induktion bei der Ni(0)-katalysierten Codimerisierung von 1 mit 2a-c^{a)}

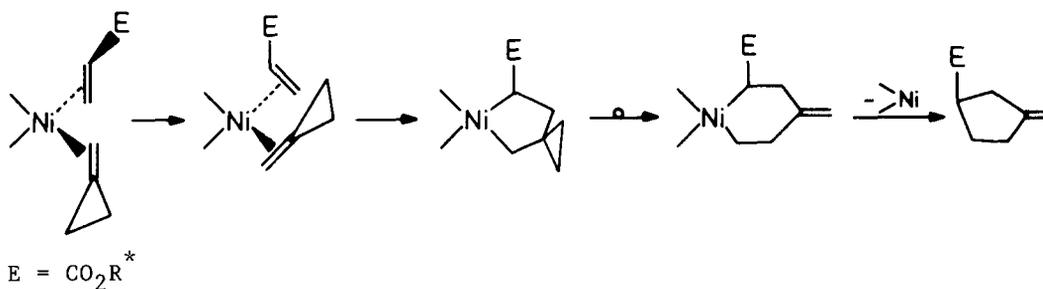
	Reaktionsbedingungen		Ausbeute <u>3a-c</u> [%]	opt. Induktion	
	[h]	[°C]		d.e. [%]	
<u>2a</u>	7	25	92	3	(b)
<u>2b</u>	72	-20	78	26	(b)
<u>2b</u>	20	0	78	25	(b)
<u>2b</u>	7	25	85	25	(b)
<u>2b</u>	5	40	90	20	(b)
<u>2c</u>	4	25	90	64	(c)

a) Ansatz: ca. 1 mmol Ni(COD)₂, ca. 100 mmol 1 und ca. 100 mmol 2;

Lösungsmittel: 10 ml Toluol

b) bestimmt durch GC und ¹³C-NMR

c) bestimmt durch ¹³C-NMR (in GC nur Antrennung)



Schema 1

Die gefundene asymmetrische Induktion steht in Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus²⁾ (Schema 1). Danach ist für das Ge-

lingen der asymmetrischen Synthese die π -Komplexierung von 2 an das Nickel entscheidend. Offensichtlich ist in 2c eine Seite der Doppelbindung besser geschützt (π, π -Orbitalüberlappung mit der Phenylgruppe)^{4b} als in 2b. Die Co-dimerisierung mit 2a zeigt, daß ein sterisch anspruchsvoller Alkylrest allein nicht genügt, um hohe asymmetrische Induktionen zu erreichen.

Literatur

- 1) R. Noyori und H. Takaya, J. Am. Chem. Soc. 92, 5780 (1970).
- 2) P. Binger, A. Brinkmann und P. Wedemann, Chem. Ber., im Druck.
- 3a) R. Farmer und J. Hames, J. Org. Chem. 31, 2418 (1966).
- b) H. M. Walborsky, L. Barash und T. C. Davis, Tetrahedron 19, 2333 (1963).
- c) J. Sauer und J. Kredel, Tetrahedron Lett. 1966, 6359.
- 4a) E. J. Corey und H. E. Ensley, J. Am. Chem. Soc. 97, 6908 (1975).
- b) W. Oppolzer, M. Kurth, D. Reichlin, Ch. Chapius, M. Mohnhaupt und F. Moffat, Helv. Chim. Acta 64, 2802 (1981).
- c) W. Oppolzer, Ch. Chappius, G. Dao, D. Reichlin und T. Godel, Tetrahedron Lett. 1982, 4781.

(Received in Germany 8 June 1983)