

Reaktionen der Methylenyclopropane, VII¹⁾

Nickel(0)-katalysierte Cycloadditionen von Methylenyclopropanen mit Acrylsäure-alkylestern

Paul Binger*, Axel Brinkmann und Petra Wedemann

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

Eingegangen am 20. Dezember 1982

An Nickel(0)-Katalysatoren, bevorzugt Bis(1,5-cyclooctadien)nickel, gelingen Cycloadditionen von Methylenyclopropan (**1**) und dessen am Ring methylierten Derivaten **5**, **9** und **12** mit Acrylsäure-alkylestern unter milden Bedingungen (0 – 50 °C). In Abhängigkeit von dem Methylierungsgrad des Dreirings entstehen aus **1** und **5** nur 3-Methylenyclopentancarbonsäure-alkylester (**4** bzw. **6**), aus **9** Gemische dieser Methylenyclopentan-Derivate (**10**) mit einem Spiro[2.3]hexancarbon-säure-alkylester (**11**) oder aus **12** nur das Spiro[2.3]hexanderivat **13**. Mit **12** tritt auch Isomerisierung zu 2,3,3-Trimethyl-1,4-pentadien (**15**) ein. Bei **9** kann das Methylenyclopentan-/Spiro[2.3]-hexancarbonsäureester-Verhältnis durch die Größe des Alkylrestes im Acrylsäureester beeinflußt werden. – Dagegen konkurrieren bei den Ni⁰-katalysierten Reaktionen von **1** mit substituierten Acrylsäureestern (Crotonsäure-methylester, Maleinsäure-diethylester) Cyclodimerisierung zu **2** und **3** mit der Codimerisierung zu **16** und **17**.

Reactions of Methylenyclopropanes, VII¹⁾

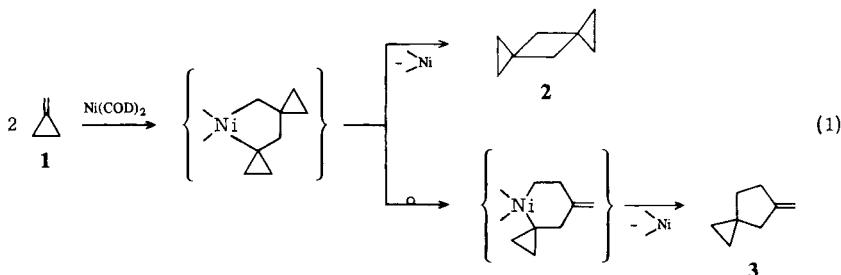
Nickel(0)-catalysed Cycloadditions of Methylenyclopropanes with Alkyl Acrylates

Cycloaddition reactions of methylenyclopropane (**1**) and of the ring-methylated methylenyclopropanes **5**, **9**, and **12** with alkyl acrylates are performed at nickel(0) catalysts, such as bis(1,5-cyclooctadiene)nickel under mild conditions (0 – 50 °C). Depending on the degree of methylation of the three-membered ring, **1** and **5** give only alkyl 3-methylenyclopentane-carboxylates (**4** and **6**), whereas **9** leads to a mixture of the methylenyclopentane derivative **10** and the alkyl spiro[2.3]hexanecarboxylate **11**, and **12** react to form only the spiro[2.3]hexane derivative **13**. With **12** isomerisation to 2,3,3-trimethyl-1,4-pentadiene (**15**) also takes place. In the case of **9** the ratio of methylenyclopentane to spiro[2.3]hexanecarboxylate can be influenced by the size of alkyl groups. – In the Ni⁰-catalysed reactions of **1** with substituted acrylates (methyl crotonate or diethyl maleate) codimerisation to **16** and **17** competes with cyclodimerisation to **2** and **3**.

Methylenyclopropane haben sich als ausgezeichnete Ausgangsmaterialien für die organische Synthese erwiesen. Besonders ihre Übergangsmetall-katalysierten Cycloadditionen mit sich selbst oder mit Alkenen führen in regioselektiven und z. T. auch stereoselektiven Reaktionen zu einer Vielzahl von Cycloalkanderivaten, insbesondere zu Methylenyclopentanen²⁾. Hierbei führen charakteristische Unterschiede in den Reaktionswegen zu teilweise unterschiedlichen Reaktionsprodukten, je nachdem ob man

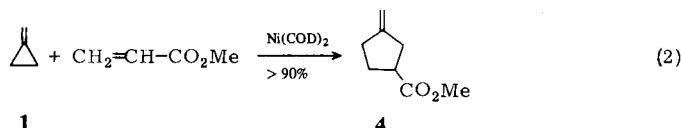
Pd⁰- oder Ni⁰-Verbindungen als Katalysatoren einsetzt. Während durch Pd⁰-Katalysatoren ausschließlich [3 + 2]-Cycloadditionen unter C-2/C-3-Öffnung des Dreirings bewirkt werden³⁾, treten an Ni⁰-Katalysatoren neben [3 + 2]-Cycloadditionen unter C-1/C-2-Öffnung auch [2 + 2]-Cycloadditionen auf. Als gemeinsame metallorganische Zwischenprodukte werden hierbei höchstwahrscheinlich Nickelacyclopentane durchlaufen, wobei die Dreiringöffnung durch Cyclopropylmethyl/3-Butenyl-Umlagerung zustande kommt⁴⁾ (Gl. 1).

So wird z. B. **1** an reinem Ni(COD)₂-Katalysator mit ca. 50% Ausbeute zu **2** und **3** im Verh. 1:4 cyclodimerisiert⁵⁾. In Anwesenheit von Dialkylfumaraten erhöht sich der Cyclodimerenanteil auf 80%, allerdings geht der **2**-Anteil auf 5% zurück⁶⁾.



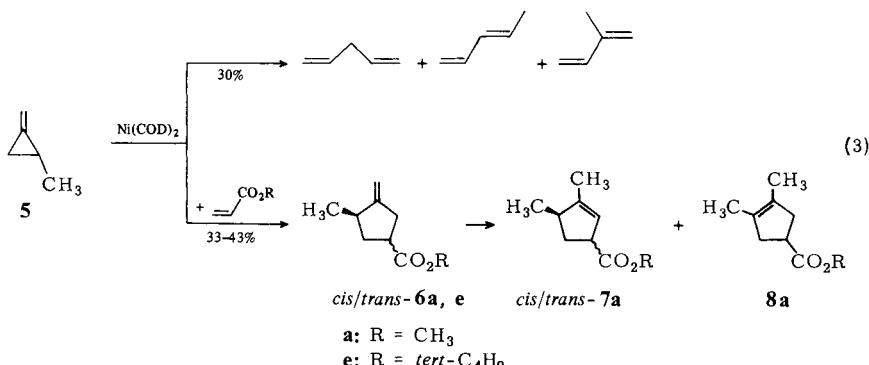
Nickel(0)-katalysierte [2 + 2]-Cycloadditionen von Methylencyclopropanen mit Olefinen sind bisher nur mit Norbornadien bekannt geworden⁷⁾, während mit elektronenarmen Olefinen (Methylacrylat, Acrylonitril, Methylvinylketon) [3 + 2]-Cycloadditionen unter C-1/C-2-Dreiringöffnung beobachtet wurden⁸⁾. In letzterem Fall benötigt man am Bis(acrylonitril)nickel-Katalysator überschüssiges Methylacrylat, um nach 48 Stunden bei 60°C 3-Methylencyclopentancarbonsäure-methylester (**4**) mit 82% Ausbeute zu erhalten. Wir haben diese Codimerisierungen noch einmal aufgegriffen, um mit Hilfe von Nickel(0)-Katalysatoren, deren Liganden leichter verdrängbar sind, milder Reaktionsbedingungen und größere Effizienz zu erreichen. Weiterhin sollten nach unseren Vorstellungen Analogreaktionen mit verschiedenen hoch methylierten Methylencyclopropanen auch zur Cyclobutanbildung führen, sofern Nickelacyclopentane tatsächlich Zwischenprodukte dieser Katalysen sind. Im folgenden wird gezeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist.

Methylencyclopropan (**1**) reagiert am Bis(1,5-cyclooctadien)nickel [Ni(COD)₂]-Katalysator mit Methylacrylat bereits bei -15°C. Die für präparative Zwecke günstigsten Bedingungen sind die Umsetzung von äquimolaren Mengen **1** und Methylacrylat bei Raumtemperatur, wobei **4** unter Erwärmung in über 90proz. Ausbeute gebildet wird.

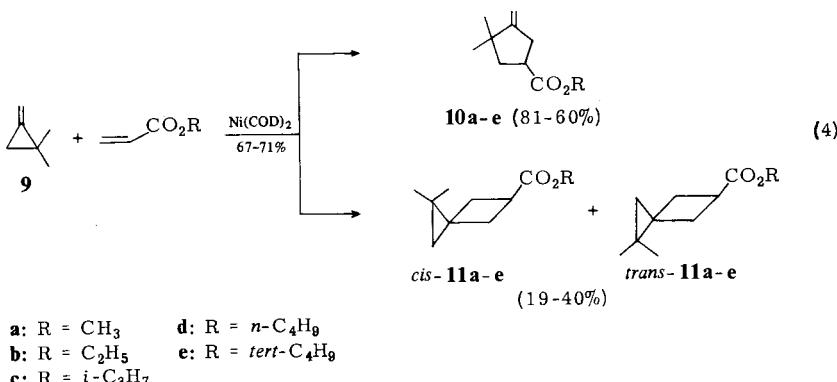


1-Methyl-2-methylencyclopropan (**5**) ist deutlich weniger reaktiv als **1**. Mit Methyl- oder *tert*-Butylacrylat ist die Ni-katalysierte Codimerisierung erst nach 10 Stunden bei 40°C beendet. Neben ca. 30% Isomerisierungsprodukten von **5** (1,4- und 1,3-Penta-

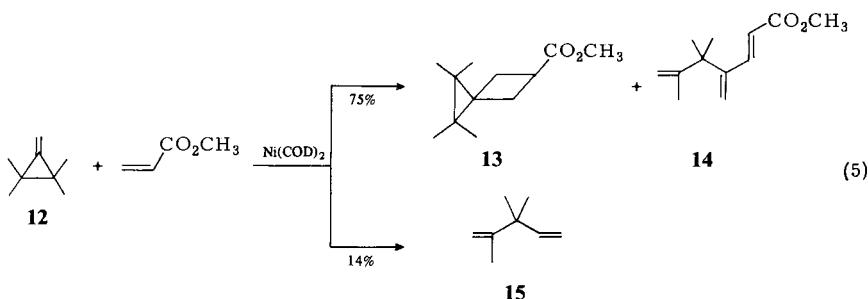
dien; Isopren) werden zu 33 – 43% die Codimeren **6a** bzw. **e** als *cis/trans*-Gemische gebildet. Bei Verwendung von Methylacrylat ist die Isomerisierung von *cis/trans*-**6a** zu *cis/trans*-**7a** und **8a** offensichtlich nicht zu vermeiden, denn man kann immer nur eine Mischung dieser drei Codimeren gewinnen.



Dagegen lässt sich 1,1-Dimethyl-2-methylenencyclopropan (**9**) am Ni(COD)₂-Katalysator mit Alkylacrylaten wiederum glatt codimerisieren. Hierbei werden erstmals neben den Methylenencyclopantan-Derivaten **10a – e** auch die Spirohexan-Derivate **11a – e** gebildet. **11a** wurde bei der früher beschriebenen Analogreaktion mit Bis(acrylonitril)-nickel als Katalysator nicht gefunden^{8a)}. Das **10**:**11**-Verhältnis ist in gewissem Umfang durch die Größe des Alkylrestes im Alkylacrylat beeinflussbar. Es fällt kontinuierlich mit raumerfüllenderen Alkylresten von 81:19 (R = Methyl) bis auf 60:40 (R = *tert*-Butyl; vgl. Tab. 1), **11** fällt dabei immer als *cis/trans*-Gemisch an, wobei der *trans*-Anteil überwiegt.



Schließlich liefert die Ni(COD)₂-katalysierte Codimerisierung von 1,1,2,2-Tetramethyl-3-methylenencyclopropan (**12**) mit Methylacrylat das Spirohexan-Derivat **13** als Hauptprodukt mit 75% Ausbeute. Daneben entsteht (in Spuren) als einziges Ringöffnungsprodukt im Dimerenbereich 5,5,6-Trimethyl-4-methylen-2,6-heptadiensäuremethylester (**14**), der offensichtlich durch doppelte Ni-H-β-Eliminierung entstanden ist. Auch eine Isomerisierung von **12** zu **15** lässt sich nicht ganz vermeiden.

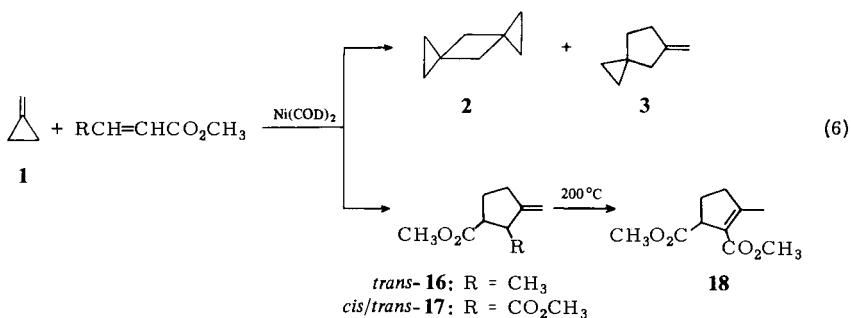


Tab. 1. Codimerisierung von 1,1-Dimethyl-2-methylencyclopropan (**9**) mit Acrylsäure-alkylestern am Ni(COD)₂-Katalysator bei 50 °C

R	Ausgangsmaterialien				Ausb.	Sdp.	Codimere		Zusammensetzung		
	Acrylsäure-alkylester	g	mmol	9			g	mmol	Nr.	cis- 11	trans- 11
CH ₃	19	220	9	110	12.4	67	43/0.5	a	6.3	12.3	81.4
C ₂ H ₅	18.5	180	7.6	90	11.5	69	35 – 40/0.1	b	7.5	15.0	77.5
i-C ₃ H ₇	12.8	112	4.6	56	7.8	71	48 – 50/0.1	c	8.1	18.4	73.5
n-C ₄ H ₉	26.2	205	8.4	102	15.2	71	70 – 90/0.1	d	7.6	15.0	77.4
t-C ₄ H ₉	19.5	160	6.2	80	11.4	68	30 – 40/0.001	e	9.2	30.8	60.0

Beim Versuch, diese Ni⁰-katalysierten Codimerisierungen auf andere elektronenarme Alkene zu übertragen, waren wir nur teilweise erfolgreich. So erhält man z. B. aus **1** und Methylcrotonat nach 20 Stunden bei 35 °C das entsprechende Methylencyclopentan-Derivat *trans*-**16** mit 43% Ausbeute. Als weiteres Reaktionsprodukt konnte das Cyclo-dimere **3** mit 7% Ausbeute gefunden werden.

Der Verlauf der bereits beschriebenen^{8b,9)} Ni⁰-katalysierten Codimerisierung zwischen **1** und Maleinsäure-dimethylester [MSM] ist nach unserer Beobachtung deutlich abhängig vom Molverhältnis **1**:MSM. In äquimolaren Mengen eingesetzt, entstehen zu 42% die Cyclodimeren **2** und **3** und zu 38% das Codimere **17**. Mit einem dreifach molaren Überschuß an MSM erhält man dagegen mit 78% Ausbeute *cis/trans*-**17** im Verhältnis ca. 9:1. *cis/trans*-**17** ist thermisch instabil. Beim Erhitzen auf 200 °C erfolgt quantitative Isomerisierung zu **18**.



Die ebenfalls beschriebene Ni⁰-katalysierte Codimerisierung zwischen **1** und Fumarsäure-dialkylester (Katalysator Bis(acrylonitril)nickel)^{8b,9)} verläuft in Anwesenheit von Ni(COD)₂ anders. Hauptreaktion ist in jedem Fall, auch bei einem Überschuß von Fumarsäure-dialkylester, die Cyclodimerisierung zu **2** und **3**. Codimere werden nur zu maximal 15% gebildet⁶⁾. Dagegen findet im Gegensatz zu Literaturangaben^{8a,9)} praktisch keine Ni⁰-katalysierte Codimerisierung zwischen **1** und Acrylonitril oder Methylvinylketon statt (eingesetzter Katalysator Ni(COD)₂). Beim Erhitzen auf 60–90°C tritt Polymerisation der elektronenarmen Alkene ein.

Die dargestellten, z.T. neuen Codimeren der Methylenyclopropane **1**, **5**, **9** und **12** mit elektronenarmen Olefinen wurden vor allem durch ihre MS-, IR- und ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektren identifiziert. Wurden die Codimeren als Isomerengemische erhalten, wie aus **5** und **9**, so mußten die reinen Isomeren vorher mittels präp. GC abgetrennt werden, da eine Reingewinnung durch fraktionierende Destillation nicht möglich war.

Die *cis/trans*-Zuordnungen bei **11a–e** wurden auf Grund der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der Vierringprotonen 2- und 3-H (vgl. Tab. 2) und deren Kopplungskonstanten für *cis*- und *trans*-**11** (*J*_{cis} = 9; *J*_{trans} = 7.5 Hz) vorgenommen. Zwischen *cis*- und *trans*-**6e** konnte anhand der ¹H-NMR-Spektren nicht unterschieden werden. Deren Zuordnung wurde durch Inkrementenberechnungen bei den ¹³C-NMR-Spektren durchgeführt, jedoch ist das Ergebnis nicht zweifelsfrei.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten von *cis*-**11a,e**; *trans*-**11a,e** und **10a,e** (80 MHz, *J* in Hz; die Atom-Numerierung weicht für Vergleichszwecke von der systematischen Bezifferung ab)

Verbindung	R		1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H
	CH ₃	<i>cis</i> - 11a ^{a)}	3.13 [m]	2.54 [m;	1.91 [m; <i>J</i> ₁₂ = 7.5] <i>J</i> ₁₃ = 9]	0.86 [s]	0.13 [s]	3.41 [s]	—
	C(CH ₃) ₃	<i>cis</i> - 11e ^{b)}	3.08 [m]	2.34 [m;	1.98 [m; <i>J</i> ₁₂ = 7.5] <i>J</i> ₁₃ = 9]	0.90 [s]	0.23 [s]	1.42 [s]	—
	CH ₃	<i>trans</i> - 11a ^{a)}	2.96 [m]	2.30 [m]	2.26 [m]	0.85 [s]	0.17 [s]	3.45 [s]	—
	C(CH ₃) ₃	<i>trans</i> - 11e ^{b)}	2.92 [m]	2.27 [m]	2.11 [m]	0.92 [s]	0.22 [s]	1.42 [s]	—
	CH ₃	10a ^{a)}	4.80 4.73 [m]	2.7 [m]	2.7 [m]	1.8 [m]	1.11 ^{c)} [s]	1.00 ^{c)} [s]	3.63 [s]
	C(CH ₃) ₃	10e ^{b)}	4.78 4.73 [m]	2.6 [m]	2.6 [m]	1.76 [m]	1.10 ^{c)} [s]	1.01 ^{c)} [s]	1.40 [s]

^{a)} [D₆]Benzol; Referenz TMS. — ^{b)} CDCl₃; Referenz TMS. — ^{c)} 6- und 5-H-Werte untereinander austauschbar.

cis- und *trans*-**11b–d** sowie **10b–d** wurden nicht in reiner Form isoliert; die Verbindungen wurden anhand ihrer GC-Retentionszeiten bestimmt und die Zuordnung durch ¹³C-NMR-Messungen der jeweiligen Isomerengemische bestätigt (siehe Tab. 3).

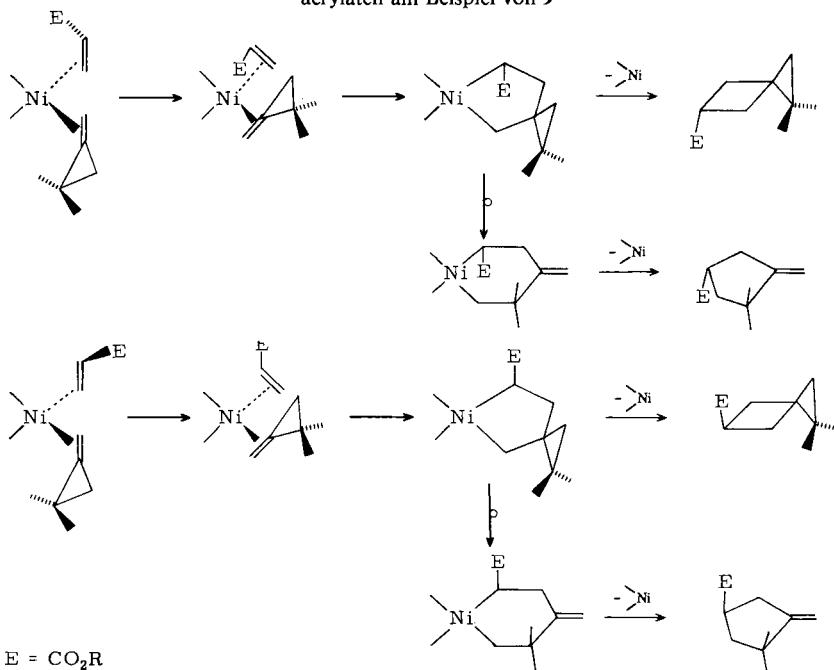
Die geschilderte Abhängigkeit des Verlaufs der Ni⁰-katalysierten Codimerisierungen von Methylenyclopropanen mit Alkylacrylaten vom Substitutionsgrad des Dreirings

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten von *cis*-11b–e; *trans*-11b–e und 10b–e (CDCl_3 , Referenz TMS; die Atom-Numerierung weicht für Vergleichszwecke von der systematischen Bezeichnung ab)

	Nr.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9
	<i>cis</i> -11b ^{a)} (R = Et)	32.65 d	30.49 t	26.08 s	25.97 t	17.51 s	21.42 q	175.47 s		
	<i>cis</i> -11c ^{a)} (R = iPr)	32.96 d	30.43 t	26.12 s	25.91 t	17.52 s	21.44 q	174.97 s		
	<i>cis</i> -11e ^{b)} (R = tBu)	33.67 d	30.41 t	25.96 s	25.89 t	17.45 s	21.44 q	175.13 s		
	<i>trans</i> -11b ^{c)} (R = Et)	33.48 d	29.98 t	25.92 s	25.96 t	17.63 s	21.67 q	175.65 s		
	<i>trans</i> -11c ^{c)} (R = iPr)	33.74 d	29.99 t	26.07 s	26.03 t	17.60 s	21.67 q	175.16 s		
	<i>trans</i> -11e ^{b)} (R = tBu)	34.51 d	29.96 t	25.91 s	25.97 t	17.59 s	21.69 q	175.34 s		
	10b ^{d)} (R = Et)	40.95 d	45.45 t	42.22 s	159.40 s	36.45 t	103.89 t	29.98 q	28.43 q	175.44 s
	10c ^{d)} (R = iPr)	41.17 d	45.44 t	42.22 s	159.52 s	36.41 t	103.80 t	29.98 q	28.38 q	174.97 s
	10e ^{b)} (R = tBu)	41.93 d	45.47 t	42.17 s	159.70 s	36.41 t	103.67 t	29.40 q	28.49 q	174.85 s

^{a)} Im Gemisch mit *trans*-11 und 10 gemessen; 10: *trans*-11: *cis*-11 (aus Intensitäten für C-1) b = 78:14:7; c = 77:15:7. – ^{b)} Reine Verbindungen. – ^{c)} Im Gemisch mit *cis*-11 und 10 gemessen; Zusammensetzung siehe a). – ^{d)} Im Gemisch mit *cis*-11 und *trans*-11 gemessen; Zusammensetzung siehe a).

Schema 1. Verlauf der Ni^0 -katalysierten Codimerisierung von Methylencyclopropanen mit Alkylacrylaten am Beispiel von 9



lässt sich zwanglos erklären, wenn man ein Nickelacyclopentan-Derivat als gemeinsame metallorganische Zwischenstufe annimmt. Dieses Nickelacyclopentan-Derivat sollte durch oxidative Kopplung zweier π -gebundener Alkene gebildet werden. Die Spirohexan-Derivate **11** und **13** würden daraus durch direkte reduktive Eliminierung entstehen, während der Methylencyclopentan-Bildung eine Cyclopropyl/3-Butenyl-Umlagerung vorgelagert wäre. Diese Umlagerung geht offenbar auch bei dem konformativ relativ starren Nickelacyclopentan-System meist so schnell vorstatten, daß die direkte reduktive Eliminierung zum Vierring nicht mehr zum Zuge kommt. Behindert man allerdings eine Wechselwirkung des Nickels mit den Dreiring-C-Atomen im Nickelacyclopentan durch Einführung von zwei geminalen Substituenten, so wird die Vierringbildung etwa gleichrangig und beim Vorhandensein von vier Substituenten sogar zur alleinigen Reaktion.

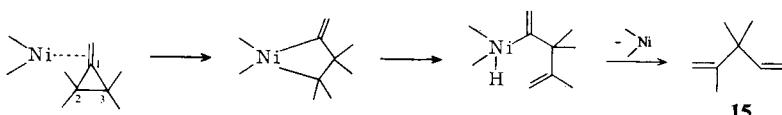
Diese Vorstellungen werden zusätzlich durch die folgenden Beobachtungen gestützt:

1. Modellverbindungen für das in Gl. (1) formulierte Nickelacyclopentan-Derivat konnten mit 2,2'-Bipyridin⁴⁾ und 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan¹⁰⁾ als stabilisierende Liganden dargestellt werden. Sie verhalten sich wie in Gl. (1) formuliert.

2. An der Doppelbindung substituierte Methylencyclopropane sind nicht mehr in der Lage, analog Schema 1 Nickelacyclopentane zu bilden. Sie reagieren deshalb mit einem zweiten Olefin nach Öffnung der Dreiringbildung zwischen C-2 und C-3¹¹⁾. Offensichtlich ist diese Bindung die zweitaktivste im Molekül.

3. Öffnung der C-1/C-2-Dreiringbindung in Methylencyclopropanen tritt an Ni⁰-Katalysatoren nur ein, wenn eine Wechselwirkung mit einer zweiten Doppelbindung aus sterischen Gründen nicht möglich ist¹²⁾ und/oder die C-2/C-3-Dreiringbindung an beiden C-Atomen durch Substituenten mit einem +I-Effekt verfestigt werden²⁾. So wird z. B. bei den Codimerisierungen von **12** mit Methylacrylat zu 15% Isomerisierung zu **15** beobachtet.

Schema 2. Verlauf der Ni⁰-katalysierten Isomerisierung von **12**



Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in wasserfreien Reagenzien durchgeführt. – IR¹³⁾: Perkin-Elmer 521 und 297. – MS¹⁴⁾: Varian CH-5 bei 70 eV. – ¹H-NMR¹⁵⁾: Bruker WP 80 FT und Varian HA-100 (innerer Standard TMS). – ¹³C-NMR¹⁶⁾: Bruker WM 300 (innerer Standard TMS). – GC analytisch¹⁷⁾: a) normale Trennungen: 70 m OV 101; Temp. 60–240°C/4°C/min; b) Trennungen von *cis/trans*-**6** und **10**, *cis/trans*-**11**: 50 m CW 20 M; Temp. 60–240°C/6°C/min; präparativ¹⁸⁾: modifizierte Geräte der Firma Hupe und Busch, Karlsruhe; Säulenmaterial und Bedingungen siehe Experimente. – Elementaranalysen: Firma Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr.

Chemikalien: Acrylsäure-alkylester, Maleinsäure-dimethylester (BASF); *trans*-Crotonsäure-methylester (Merck-Schuchardt). Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: Methylencyclopropan (**1**)¹⁹⁾; 1-Methyl-2-methylencyclopropan (**5**)²⁰⁾; 1,1-Dimethyl-2-methylencyclopropan

(9)²⁰; 1,1,2,2-Tetramethyl-3-methylencyclopropan (**12**)²⁰ und Bis(1,5-cyclooctadien)nickel = Ni(COD)₂²¹.

Nickel(0)-katalysierte Codimerisierungen von Methylencyclopropanen mit Acrylsäure-alkylester

1. Mit Methylencyclopropan (1**); Darstellung von 3-Methylencyclopentan carbonsäure-methylester (**4**):** Zur hellroten Lösung von 0.56 g (ca. 2 mmol) Ni(COD)₂ in 77.4 g (0.90 mol) Acrylsäure-methylester werden, bei Raumtemp. beginnend, in 3 h 48.6 g (0.90 mol) **1** getropft (–78 °C im Tropftrichter!). Unter starkem Erwärmen auf max. 70 °C (zeitweises Kühlen mit einem Wasserbad) wird die Lösung dunkelrot. Nach weiteren 2 h Röhren, wobei sich die Lösung auf 25 °C abkühlt, wird über eine 60-cm-Füllkörperkolonne destilliert. Nach 7.5 g Vorlauf vom Sdp. bis 70 °C/750 Torr mit (GC) 92% Acrylsäure-methylester, 5% 1,3-Butadien und 1.3% Isobutene erhält man 115.2 g farbloses 98.3 proz. (GC) **4** vom Sdp. 54 °C/12 Torr (92% Ausb.); Rest (GC): 1.2% **3** und 0.5% COD; 6 g dunkler, öriger Rückstand. – IR, MS, ¹H-NMR und ¹³C-NMR übereinstimmend mit Literaturangaben^{3,8a}.

Anmerkung: Bei –15 °C wird aus 16 g (0.30 mol) **1** und 26 g (0.30 mol) Acrylsäure-methylester in Anwesenheit von 0.6 g Ni(COD)₂ nach 24 h **4** mit 87% Ausb. erhalten.

2. Mit 1-Methyl-2-methylencyclopropan (5**); Darstellung von 3-Methyl-4-methylencyclopentan carbonsäure-alkylestern (*cis/trans*-**6**) (allgemeine Versuchsbeschreibung):** Zu ca. 1 mmol Ni(COD)₂ in ca. 250 mmol Acrylsäure-alkylester (R = Methyl, *tert*-Butyl) werden bei 40 °C in 15 min ca. 60–100 mmol **5** getropft. Nach weiteren 10 h Röhren bei 40 °C wird die weinrote Lösung destilliert.

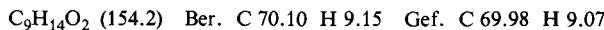
a) Bei Verwendung von 30.8 g (252 mmol) Acrylsäure-methylester und 6.1 g (90 mmol) **5** erhält man 28 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis 25 °C/12 Torr mit (GC) 92.7% Acrylsäure-methylester; 0.7% 1,4-Pentadien; 0.1% **5**; 3.7% Isopren, 1.9% *trans*- und 0.3% *cis*-1,3-Pentadien [insgesamt 1.8 g (30%) Isomere, die durch Retentionszeitvergleich mit authentischem Material charakterisiert wurden]. Weiterhin erhält man 6.7 g vom Sdp. 52–55 °C/0.001 Torr mit (GC) 31.4% *cis/trans*-**7a**; 30.2% *cis/trans*-**6a** und 7.0% **8a** [insgesamt 4.6 g (33%) Codimere]; Rest (31.4%) 15 unbekannte Verbindungen mit jeweils 2–3% im höhersiedenden Bereich; 0.1 g zäher Rückstand.

Charakterisierung von *cis/trans*-**6a**, *cis/trans*-**7a** und **8a** nach Abtrennung durch präp. GC [6 m XE-60, Ø 10 mm; 320 ml N₂/min; 140 °C].

1. **3-Methyl-4-methylencyclopentan carbonsäure-methylester (*cis/trans*-**6a**):** Reinheit (GC) 87.7%; Rest 10.1% **7a** und 2.2% **8a**. – MS: gef. Molmasse = 154. – ¹H-NMR (CCl₄, 80 MHz): δ = 4.74 und 4.65 (m, 2H); 3.44 (s, 3H); 2.50 (m, 3H); 1.9–1.5 (m, 3H); [0.98 (d, J = 6 Hz) und 0.92 (d, J = 6 Hz), 3H].

2. **3,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-carbonsäure-methylester (**7a**):** Reinheit (GC): 91.4%; Rest 5.9% **6a**; 2.7% **8a**. – MS: gef. Molmasse = 154. – ¹H-NMR (CCl₄, 80 MHz): δ = 5.14 (m, 1H); 3.42 (s, 3H); 3.3 (m, 1H); 2.24 (m, 1H); 1.53 (m, 3H); 0.95 (m, 2H); 0.85 (d, J = 6 Hz; 3H).

3. **3,4-Dimethyl-3-cyclopenten-1-carbonsäure-methylester (**8a**):** Reinheit (GC): 98%. – MS: gef. Molmasse = 154. – ¹H-NMR (CCl₄, 80 MHz): δ = 3.50 (s, 3H); 2.79 (m, 1H); 2.42 (m, 4H); 1.48 (s, 6H).



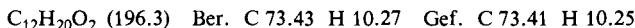
b) Bei Verwendung von 32.2 g (252 mmol) Acrylsäure-*tert*-butylester und 4.3 g (63 mmol) **5** erhält man 29.3 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis 30 °C/12 Torr mit (GC) 88.3% Acrylsäure-*tert*-butylester; Rest 2.6% 1,4-Pentadien; 1.1% Isopren [zusammen 1.1 g (25%) Isomere]; 1.1% **5** und

6.9% einer Vielzahl unbekannter Verbindungen. Anschließend gehen 6.2 g vom Sdp. 55–60 °C/0.001 Torr über mit (GC) 54.8% *trans*-**6e** [3.4 g (28%)]; 28.6 *cis*-**6e** [2.0 g (16%)]; 6.4%; 5.5%; 3.0% drei unbekannte Verbindungen.

Charakterisierung von *trans*-**6e** und *cis*-**6e** nach Abtrennung durch präp. GC [4.5 m FFAP, Ø 8 mm; 280 ml N₂/min; 100 °C].

trans-3-Methyl-4-methylenecyclopentancarbonsäure-tert-butylester (*trans*-6e**):** Reinheit (GC) 91%; Rest *cis*-**6e**. – ¹H-NMR (CDCl₃; 80 MHz): δ = [4.76 (m), 4.70 (m), 2H]; 2.5 (br. m, 4H); 2.0 (br. m, 1H); [1.45 (m); 1.35 (s), 10H]; 0.98 (d, J = 6.5 Hz, 3H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ des *trans*-**6e**-Anteils = 175.30 (s); 156.13 (s); 104.58 (t); 80.00 (s); 42.49 (d); 38.23 (t); 37.34 (d); 36.45 (t); 28.15 (q); 19.41 (q). – IR: 1730 (C=O), 1650 cm⁻¹ (C=C).

cis-3-Methyl-4-methylenecyclopentancarbonsäure-tert-butylester (*cis*-6e**):** Reinheit (GC) 99%. – ¹H-NMR (CDCl₃; 80 MHz): δ = [4.82 (m); 4.73 (m), 2H]; 2.55 (m, 4H); 2.3–1.87 (br. m, 1H); 1.87–1.45 (br. m, 1H); 1.39 (s, 9H); 1.04 (s, 3H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 174.79 (s); 155.52 (s); 104.60 (t, ¹J_{CH} = 155.7 Hz); 80.04 (s); 43.52 (d, ¹J_{CH} = 133 Hz); 39.10 (t, ¹J_{CH} = 130 Hz); 38.90 (d, ¹J_{CH} = 129 Hz); 36.25 (t, ¹J_{CH} = 131 Hz); 28.17 (q, ¹J_{CH} = 127.0 Hz); 18.20 (q; ¹J_{CH} = 125.9 Hz). – IR: 1730 (C=O); 1630 cm⁻¹ (C=C).



3. Mit 1,1-Dimethyl-2-methylenecyclopropan (9)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von ca. 0.5 mmol Ni(COD)₂ in ca. 200 mmol eines Acrylsäure-alkylesters (R = Methyl, Ethyl, Isopropyl, *n*- und *tert*-Butyl) werden bei 50 °C in 0.5 h 100 mmol **9** getropft. Dann wird weitere 10 h bei dieser Temp. gerührt. Anschließend werden alle bis 100 °C/0.001 Torr flüchtigen Bestandteile abdestilliert und dann nochmals fraktionierend destilliert. Nach einem Vorlauf, der hauptsächlich den überschüssigen Acrylsäure-alkylester enthält, erhält man die Codimeren, die aus einem Gemisch der drei Isomeren **10**, *cis*- und *trans*-**11** bestehen (Menge, Sdp. und Zusammensetzung der Isomeren siehe Tab. 1).

Charakterisierung der Produkte nach Abtrennung durch präp. GC (6 m XE 60, Ø 20 mm; 850 ml N₂/min; 120 °C für *cis*- und *trans*-**11a** und **10a**; 6 m FFAP, Ø 10 mm; 310 ml N₂/min; 110 °C für *cis*- und *trans*-**11e** und **10e**).

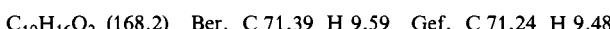
cis-1,1-Dimethylspiro[2.3]hexan-5-carbonsäure-methylester (*cis*-11a**):** Reinheit (GC) 96.4%; Rest 3.6% **10a**. – MS: gef. Molmasse = 168. – ¹H-NMR: siehe Tab. 2. – IR: 1730 cm⁻¹ (C=O). – $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2 \quad (168.2) \quad \text{Ber. C } 71.39 \text{ H } 9.59 \quad \text{Gef. C } 71.52 \text{ H } 9.53$

cis-1,1-Dimethylspiro[2.3]hexan-5-carbonsäure-tert-butylester (*cis*-11e**):** Reinheit (GC) 97.7%; Rest 2.3% *trans*-**11e**. – MS: gef. Molmasse = 210. – ¹H-NMR: siehe Tab. 2. – IR: 1730 cm⁻¹ (C=O). – $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2 \quad (210.3) \quad \text{Ber. C } 74.24 \text{ H } 10.54 \quad \text{Gef. C } 74.21 \text{ H } 10.48$

trans-1,1-Dimethylspiro[2.3]hexan-5-carbonsäure-methylester (*trans*-11a**):** Reinheit (GC) 85.5%; Rest 14.5% **10a**. – MS: gef. Molmasse 168. – ¹H-NMR des *trans*-**11a**-Anteils siehe Tab. 2.

trans-1,1-Dimethylspiro[2.3]hexan-5-carbonsäure-tert-butylester (*trans*-11e**):** Reinheit (GC) 76%; Rest 24% **10e**. – MS: gef. Molmasse = 210. – ¹H-NMR des *trans*-**11e**-Anteils siehe Tab. 2.

3,3-Dimethyl-4-methylenecyclopentancarbonsäure-methylester (10a**):** Reinheit (GC) 93%; Rest 7% *trans*-**11a**. – MS- und IR-Spektren übereinstimmend mit Literaturangaben^{8a}). – ¹H-NMR^{8a}: siehe Tab. 2.



3,3-Dimethyl-4-methylenecyclopentancarbonsäure-*tert*-butylester (10e): Reinheit 89.3%; Rest 10.7% *trans*-11e. – MS: gef. Molmasse: 210. – $^1\text{H-NMR}$: siehe Tab. 2. – IR: 1730 ($\text{C}=\text{O}$), 1650 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).



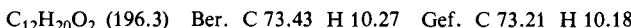
4. Mit 1,1,2,2-Tetramethyl-3-methylenecyclopropan (12); Darstellung von 1,1,2,2-Tetramethyl-spiro[2.3]hexan-5-carbonsäure-methylester (13): Zu 0.65 g (2.36 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in 13.8 g (161 mmol) Acrylsäure-methylester werden bei 60°C in 0.5 h 8.9 g (81 mmol) 12 getropft. Nach 8 h Röhren bei 60°C wird destilliert. Man erhält 9.6 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis 25°C/0.1 Torr mit (GC) 70.9% Acrylsäure-methylester: 0.7% 12; 13.5% 15 [zusammen 1.3 g (14.5%)]; 6.9% COD; 2.0% 13; Rest (6%) 4 Peaks und 12.4 g 95.9% (GC) 13 vom Sdp. 48–50°C/0.1 Torr [11.9 g (75%)]; Rest (GC) 0.5% 14 und ca. 5 Peaks mit zusammen 3.6%; 0.75 g zäher, schwarzer Rückstand.

Anmerkung: Aus 0.26 g (0.71 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$, 27.3 g (318 mmol) Acrylsäure-methylester und 15.9 g (145 mmol) 12 erhält man nach 5 h Röhren bei 40°C bei 55% Umsatz von 12 9.4 g vom Sdp. 30–40°C/0.01 Torr mit (GC) 91.5% 13; 6.3% 14 und 2.2% unbekannte Verbindung.

Charakterisierung der Produkte nach Abtrennung durch präp. GC (6 m XE 60; Ø 20 mm; 850 ml N_2 /min; 140°C).

1. 2,3,3-Trimethyl-1,4-pentadien (15): Reinheit (GC) 99%. – $^1\text{H-NMR}$ übereinstimmend mit Literaturangaben²².

2. 13: Reinheit (GC) 97.9%. – MS: $m/e = 196$ (M^+ ; <1%); 187 (17); 121 (100), 95 (27), 41 (31). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz; CCl_4): $\delta = 3.63$ (s, 3H); 2.94 (m, 1H); 2.10 (dd; $J = 9.0$ und 7.5 Hz; 4H); [0.87 (s); 0.83 (s); 12H]. – IR: 1730 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

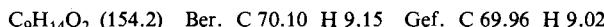


3. 5,5,6-Trimethyl-4-methylen-2,6-heptadiensäure-methylester (14): Reinheit (GC) 98.9%. – MS: $m/e = 194$ (M^+ ; <1%); 179 (61); 147 (37); 135 (63); 119 (96); 105 (31); 91 (49); 55 (100); 41 (75). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz; CCl_4): $\delta = 7.10$ (d, $J = 16$ Hz; 1H); 6.02 (d, $J = 16$ Hz; 1H); 5.42 (s, 1H); 5.17 (s, 1H); 4.90 (m, 2H); 3.67 (s, 3H); 1.62 (br. s; 3H); 1.25 (s, 6H).

Codimerisierung von Methylencyclopropan (1) mit trans-Crotonsäure-methylester und Maleinsäure-dimethylester

1. trans-2-Methyl-3-methylenecyclopentancarbonsäure-methylester (16). – Zu 0.60 g (2.18 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in 22 g (0.22 mol) *trans*-Crotonsäure-methylester werden bei ca. 35°C in 2 h 12 g (0.22 mol) 1 (–78°C-Tropftrichter) getropft. Nach 20 h bei 35°C werden bei 0.001 Torr und einer Badtemp. von max. 70°C 30.2 g flüchtige Bestandteile abdestilliert; 3.3 g zäher rotbrauner Rückstand. Anschließende fraktionierende Destillation ergibt nach 10 g (81.2%, GC) Croton-säure-methylester vom Sdp. bis 30°C/12 Torr, Rest (GC) 8.2% 3 [0.82 g (6.8%)]; 4.2% COD und 6.4% (8 unbekannte Peaks) sowie 2.4 g Zwischenlauf vom Sdp. 30–72°C 14.6 g (43%) 96proz. (GC) 16 vom Sdp. 73–74°C/12 Torr; ca. 3 g Rückstand.

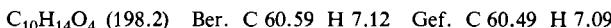
16: MS: $m/e = 154$ (M^+ , relat. Int. 3%); 123 (7); 95 (100); 79 (24); 67 (13) und 28 (16). – IR (unverdünnt): 1737 ($\text{C}=\text{O}$), 3065, 1652, 880 ($>\text{C}=\text{CH}_2$) und 1175 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 100 MHz): $\delta = 4.75$ (m, 2H), 3.61 (s, 3H), 2.65–2.05 (m, 4H), 2.0–1.75 (m, 2H) und 1.11 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H).



2. 3-Methylen-cis/trans-1,2-cyclopentadicarbonsäure-dimethylester (cis/trans-17). Zu einer roten Lösung von 1.07 g (3.9 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in 78.8 g (0.55 mol) Maleinsäure-dimethylester werden bei 40°C in 1 h 9.6 g (0.18 mol) 1 (–78°C-Tropftrichter) getropft. Nach 20 h Röhren bei

40 °C werden 84.9 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis 80 °C/0.001 Torr abdestilliert mit (GC): 2.3% 3, 1.1% COD, 3.8% Fumarsäure-dimethylester, 56.0% Maleinsäure-dimethylester, 2.1% *trans*-17, 32.4% *cis*-17 und 2.3% ca. 3 unbekannte Peaks. Zurück bleiben 2.9 g rotbraune, zähe Masse. Fraktionierende Destillation über eine 20-cm-Vigreuxkolonne liefert nach 51.5 g Vorlauf vom Sdp. bis 75 °C/0.001 Torr 32.2 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. 75 – 78 °C/0.001 Torr mit (GC): 9.6% *trans*-17, 86.5% *cis*-17 [zusammen 27.6 g (78%) 17], Rest (3.9%) 3 unbekannte Peaks.

17: IR: 1742 (C=O), 1652 (C=C). – MS: *m/e* = 198 (M^+ , rel. Int. <1%), 167 (17%), 166 (35), 139 (21), 138 (73), 107 (25), 80 (21), 79 (100), 78 (31), 59 (31). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): δ = 5.18 (m, 1H), 5.05 (m, 1H), 3.67 (m + s, 7H), 3.04 (m, 1H), 2.60 (m, 1H), 2.3 – 2.0 (br. m, 3H).



Beim Versuch, *cis/trans*-17 mittels präp. GC (6 m, Ø 20 mm, PPE, Temp. 200 °C, 75 ml/min N_2) zu trennen, trat quantitative Isomerisierung zu 18 ein (isoliert mit 99% Reinheit). Diese Isomerisierung erfolgt auch bei 10 h Erhitzen auf 200 °C.

3-Methyl-2-cyclopenten-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (18): MS: gef. Molmasse 198. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): δ = [3.77 (m), 3.67 (s), 3.65 (s), 7H]; 2.5 (m, 2H), 2.11 (m, 3H), 2.08 – 1.74 (m, 4H).

Anmerkung: In einem analogen Versuch erhielt man aus 14.4 g (0.27 mol) 1 und 42 g (0.29 mol) Maleinsäure-dimethylester in Anwesenheit von 1.03 g (ca. 3.7 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 5.8 g (42%) Cyclodimere von 1 (GC: 6% 2, 92% 3 und 2% 1,3-Dimethylencyclohexan) und 21.1 g (38%) Co-dimere (GC: 93% *cis*-17 und 2 unbekannte Peaks mit 4% und 3%).

- 1) VI. Mitteil.: P. Binger und A. Germer, Chem. Ber. **114**, 3325 (1981).
- 2) P. Binger, M. Cetinkaya, M. J. Doyle, A. Germer und U. Schuchardt, Fundam. Res. Homogeneous Catal. **3**, 271 (1979).
- 3) P. Binger und U. Schuchardt, Chem. Ber. **114**, 3313 (1981); hier auch weiterführende Literatur.
- 4) P. Binger, M. J. Doyle und R. Benn, Chem. Ber. **116**, 1 (1983).
- 5) P. Binger, Angew. Chem. **84**, 352 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 309 (1972).
- 6) P. Binger, Synthesis **1973**, 427.
- 7) R. Noyori, T. Ishigami, N. Hayashi und H. Takaya, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1574 (1973).
- 8a) R. Noyori, T. Odagi und H. Takaya, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5780 (1970). – 8b) R. Noyori, Y. Kumagai, I. Umeda und H. Takaya, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4018 (1972).
- 9) R. Noyori, M. Yamakawa und H. Takaya, Tetrahedron Lett. **1978**, 4823.
- 10) H. M. Büch, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1982.
- 11) P. Binger und P. Bentz, J. Organomet. Chem. **221**, C33 (1982).
- 12) E. Englert, P. W. Jolly und G. Wilke, Angew. Chem. **83**, 84 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 77 (1971).
- 13) K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 14) D. Henneberg, H. Damen und W. Schmöller, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 15) R. Benn und G. Schroth, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 16) R. Mynott und B. Gabor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 17) G. Schomburg und F. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 18) G. Schomburg und H. Kötter, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 19) R. Köster, S. Arora und P. Binger, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1219.
- 20) S. Arora und P. Binger, Synthesis **1974**, 801.
- 21) B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. **699**, 1 (1966).
- 22) N. F. Cywinski, J. Org. Chem. **30**, 361 (1965).

[379/82]