

der Isopropylgruppe^[8] (Numerierung wie im Formelschema). Das beweist, daß die Isopropylzinkgruppe an einen chiralen Rest gebunden ist. Nach dem Intensitätsverhältnis der Signale liegen **1**, **2** und **3** im Molverhältnis 0.27 : 0.40 : 0.33 vor; daraus berechnet sich $K = 1.0$.

Die 25.2 MHz-¹³C-NMR-Spektren von reinem **1** in [D₆]THF oder [D₆]Toluol wurden zwischen -80 und 35°C registriert. Bei hohen Temperaturen wird die Aufspaltung der Signale schwächer, die Resonanzen von C2, C3 und C4 (Numerierung wie im Formelschema) der Diastereoisomere konnten bei 35°C in [D₆]THF jedoch noch aufgelöst werden. Eine Analyse der Linienform der durch Austausch modifizierten Resonanzen zur Berechnung thermodynamischer Parameter konnte nicht durchgeführt werden, da die Trennung entsprechender Signalpaare stark von der Temperatur abhängt. Jedoch ergibt die Aufspaltung von 0.8 Hz für C3 bei 35°C $k < 4\text{s}^{-1}$ ^[19]. In [D₆]Toluol waren die Aufspaltungen schwächer ($\Delta\delta < 0.06$), sie nehmen mit zunehmender Temperatur ab und werden oberhalb 20°C nicht aufgelöst.

Eingegangen am 15. November 1984,
in veränderter Fassung am 18. Januar 1985 [Z 1070]

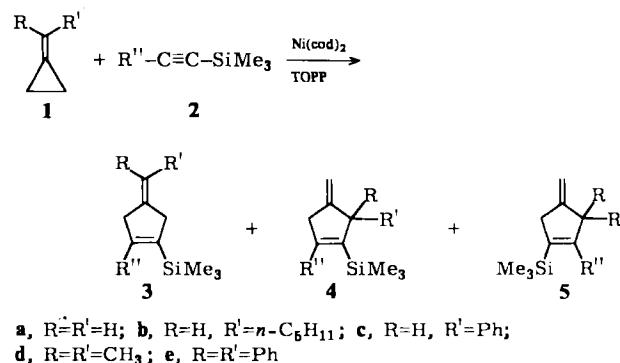
- [1] A. Job, R. Reich, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1923, 1414, 1426.
- [2] E. Krause, W. Fromm, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 59 (1926) 931.
- [3] M. H. Abraham, J. A. Hill, *J. Organomet. Chem.* 7 (1967) 23.
- [4] N. I. Sheverdina, I. E. Paleeva, K. A. Kocheshkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1967, 587; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 1967, 565.
- [5] K. A. Kocheshkov, N. I. Sheverdina, I. E. Paleeva, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1963, 1471.
- [6] H. Nehl, W. Scheidt, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [7] **1** und **2** wurden aus den entsprechenden Alkylmagnesiumhalogeniden in Ether hergestellt. Ausbeuten nach Vakuumdestillation: 65 bzw. 64%; siehe auch K. Nützel in: *Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie*, Vol. 13/2a, Thieme, Stuttgart 1973, S. 592.
- [8] ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL 100 15A oder Bruker WP 80 FT (25.2 bzw. 20.1 MHz), δ (20.1 MHz, [D₆]THF, -30°C) relativ int. TMS. **1**: $\delta = 31.68, 31.62$ (C3); 26.54, 26.43 (C2); 20.12, 20.10 (C1); 17.40, 17.30 (C4). - **2**: $\delta = 23.79$ (C6); 15.38 (C5). - **3**: $\delta = 31.87$ (C3'); 26.08 (C2'); 23.50, 23.44 (C6', C6''); 20.47 (C1'); 17.43 (C4'); 15.62 (C5').
- [9] Der Austauschprozeß der Diastereoisomere in reinem **1** ist nicht ein reiner Platzwechsel, weil nicht alle Transferreaktionen zu einer geänderten Umgebung einer Alkylgruppe führen; z. B. führt der Austausch zwischen zwei Molekülen in *RR*-Konfiguration zu keiner Änderung der Umgebung der Alkylgruppen, während der Austausch zwischen *RR*- und *RS*-Molekülen die Umgebung von zwei Alkylgruppen ändert. Insgesamt ist die Austauschrate von Molekülen mit Veränderung der Umgebung (z. B. *RR* → *RS*) halb so groß wie die totale Alkylaustauschrate. Da die zwei Signale von C3 aufgelöst werden ($\Delta\nu = 0.8$ Hz), muß die beobachtete Austauschrat geringer sein als die bei Koaleszenz ($k = 2.2\Delta\nu$), so daß die wirkliche Austauschrat geringer als 4s^{-1} ist. Die Aktivierungsenergie für den Alkylaustausch ist daher größer als 72 kJ/mol.

4-Methylen-1-cyclopentene aus Methylencyclopropanen und Alkinyl-trimethylsilanen

Von Paul Binger*, Qi-Hao Lü und Petra Wedemann
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

[3 + 2]Cycloadditionen haben sich in letzter Zeit immer mehr als direkter Zugang zu Cyclopentanen durchgesetzt^[11]. Als Quelle für die hierzu benötigte C₃-Einheit sind die auch in größeren Mengen leicht zugänglichen Methylencyclopropane **1**^[2] besonders geeignet. So lassen sich z. B. aus **1** und elektronenarmen Olefinen je nach verwendeten Ni⁰- oder Pd⁰-Katalysatoren regioselektiv 2,3- und 3,4-disubstituierte Methylencyclopentane gewinnen^[3,4].

* Priv.-Doz. Dr. P. Binger, Q.-H. Lü, P. Wedemann
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr



Wir konnten nun an Triorganophosphit-haltigen Ni⁰-Katalysatoren auch derartige Additionen von **1** an Alkine zu 4-Methylen-1-cyclopentenen **3–5** durchführen; besonders geeignet sind Alkinylsilane wie **2** (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ni(cod)₂/Tris(*o*-phenylphenyl)phosphit (TOPP)-katalysierte Addition von **1** an **2** [a].

Nr.	1	2 R''	Ausbeute [b] [%]	3 [c]	4 [c]	5 [c]
1	c	SiMe ₃	41 [62]	—	—	100%
2	d	SiMe ₃	50 [62]	—	—	100%
3	e	SiMe ₃	71 [84]	48%	—	52%
4	b	CH ₃	82 [89]	12% [d]	63%	25%
5	a	C ₂ H ₅	48 [75]	—	—	—
6	d	C ₂ H ₅	88 [88]	—	85%	15%
7	e	C ₂ H ₅	92 [92]	60%	24%	16%
8	a	CH ₂ OSiMe ₃	59 [74]	—	—	—
9	d	CH ₂ OSiMe ₃	82 [82]	6%	60%	34%
10	e	CH ₂ OSiMe ₃	90 [90]	53%	2%	45%
11	a	CO ₂ CH ₃	72 [72]	—	—	—
12	b	CO ₂ CH ₃	65 [95]	25% [d]	22%	53%
13	c	CO ₂ CH ₃	60 [85]	31%	28%	41%
14	d	CO ₂ CH ₃	64 [75]	41%	21%	38%
15	e	CO ₂ CH ₃	63 [79]	100%	—	—

[a] 1 mmol Ni(cod)₂, 1 mmol TOPP, 50 mmol **1**, 50 mmol **2**; 5–8 h, 80°C; die Versuche mit **1a** wurden in einem V4A-Stahl-Autoklaven durchgeführt, die mit **1b**–**1e** in Glaskolben. [b] Berechnet auf eingesetztes [umgesetztes] Alkin. Daneben entstehen nichtdestillierbare Oligomere unbekannter Zusammensetzung. [c] Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalysen und ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren charakterisiert. [d] Zwei Isomere.

Mit 1-Alkinen oder Dialkylacetylenen lassen sich entsprechende Reaktionen auch durchführen, jedoch konnten bisher Nebenreaktionen wie Oligomerisierung bei 1-Alkinen und Cotri- und -tetramerisierung bei Dialkylacetylenen nicht vermieden werden. Dagegen cyclotrimerisieren Alkine mit elektronenziehenden Resten wie Propiolsäureester oder Acetylendicarbonsäureester so schnell, daß eine Addition an **1** nicht mehr eintritt.

Die hier geschilderten Additionen von **1** an **2** zeigen einige bemerkenswerte Unterschiede gegenüber analogen Reaktionen von **1** mit Alkenen an den gleichen oder ähnlichen Ni⁰-Katalysatoren. So cyclocodimerisieren alle eingesetzten Methylencyclopropane mit Alkinylsilanen, unabhängig von der Zahl und der Art der Substituenten an beiden Edukten, unter Öffnung der distalen Dreiringbindung. Bei den Cycloadditionen von **1a** mit elektronenarmen Olefinen hängt es dagegen von den Gruppen am Olefin ab, ob die zur C=C-Bindung benachbarte oder die distale σ-Bindung von **1a** geöffnet wird^[3b]; hingegen reagieren die an der C=C-Bindung substituierten Methylencyclopropane **1b**–**1e** immer unter Öffnung der distalen Dreiringbindung.

Die Tendenz, Methylencyclopentane zu bilden, bei denen die Gruppen R und R' an den Fünfring in α -Stellung zur Methylengruppe gebunden sind, ist bei den hier beschriebenen Cycloadditionen deutlich höher als bei den entsprechenden Reaktionen mit Olefinen. Mit **1d** erhält man z. B. zu über 90% **4d** und **5d**, eine Ausnahme findet sich lediglich in der Addition mit dem Methoxycarbonylalkinyltrimethylsilan (Tabelle 1, Nr. 14). Demgegenüber bleiben bei den Ni⁰-katalysierten Cycloadditionen von **1d** mit elektronenarmen Olefinen die Methylgruppen weitgehend an der Methylengruppe gebunden^[5]. Anders verhält sich das phenylsubstituierte **1e**. Bei den Cycloadditionen von **1e** mit elektronenarmen Olefinen bleiben die Phenylgruppen an der Methylengruppe gebunden^[5], mit Alkinen werden im allgemeinen **3e** und **4e/5e** zu etwa gleichen Teilen gebildet. Eine Ausnahme ist auch hier das Methoxycarbonylkinderivat, das nur Methylencyclopenten vom Typ **3e** liefert.

Die Regioselektivität der Addition ist im allgemeinen gering. Deshalb werden mit **1b–1e** zwei Isomere, **4** und **5**, gefunden. Sie läßt sich jedoch durch Veränderungen der elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Alkin beeinflussen (vgl. Tabelle 1, z. B. Nr. 6, 9 und 14 oder 4 und 12). Dabei ist die Trimethylsilylgruppe als schwach elektronegativer Substituent anzusehen, sicherlich aufgrund der Wechselwirkung mit den π -Elektronen der Dreifach- und Doppelbindung^[7].

Über den Mechanismus dieser Cycloadditionen können derzeit noch keine detaillierten Angaben gemacht werden. Insbesondere ist die Struktur der Organonickel-Zwischenprodukte (z. B. „ η^4 -Trimethylenmethan“-nickelkomplex oder polarer „ η^3 -Trimethylenmethan“-komplex, wie bei Palladium formuliert^[6]) noch unbekannt.

Eingegangen am 16. November,
in veränderter Fassung am 21. Dezember 1984 [Z 1077]

- [1] a) P. Welzel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **31** (1983) 638; b) B. M. Trost, D. M. T. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2315; c) I. Shimizu, Y. Ohashi, J. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5183.
- [2] a) R. Köster, S. Arora, P. Binger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1219; b) S. Arora, P. Binger, *Synthesis* **1974**, 801; c) K. Utimoto, M. Tamura, K. Sisido, *Tetrahedron* **29** (1973) 1169.
- [3] a) P. Binger, A. Brinkmann, P. Wedemann, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2920; b) P. Binger, P. Wedemann, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1045.
- [4] a) P. Binger, U. Schuchardt, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3313; b) P. Binger, P. Bentz, *Angew. Chem.* **94** (1982) 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 62; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 153.
- [5] P. Binger, P. Wedemann, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5847.
- [6] B. M. Trost, D. M. T. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2326.
- [7] E. Colvin: *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London 1981.

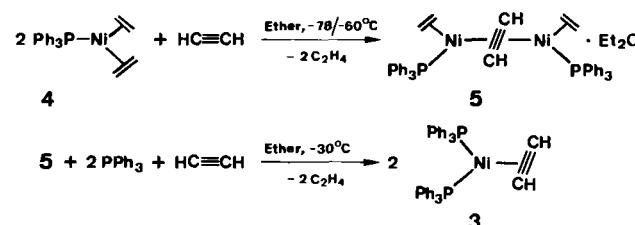
Ethinbis(triphenylphosphoran)nickel(0)

Von Klaus R. Pörschke*, Yi-Hung Tsay und Carl Krüger
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Ein aus dem Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CO})_2]$ **1** und Ethin bei 100–120°C entwickelter Kontakt katalysiert nach Reppe und Schweckendiek^[11] die Cyclooligomerisation von Ethin bei 60–70°C/15 atm zu einem Benzol/Styrol-Gemisch (7:1); es ist anzunehmen, daß die Katalyse von Ethin-nickel-Komplexen ausgeht. Wilke und Herrmann^[2] haben aus $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ **2** zwar Alkin-Komplexe $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{R}_2)]$ mit disubstituierten Acetylenen erhalten,

nicht aber den Ethin-Komplex. **2** zeigt mit Ethin in der Kälte keine Reaktion, oberhalb –10°C bildet sich Polyacetylen^[2a]. Jetzt gelang die Herstellung des ersten bei Raumtemperatur beständigen Ethin-Komplexes von Nickel(0)^[3] **3** auf einem abgewandelten Reaktionsweg.

Umsetzung von gelbem **4**^[4] mit Ethin in Ether bei –78/–60°C führt unter teilweiser Verdrängung von Ethen zu einer rot-braunen Lösung des Zweikern-Komplexes **5**^[5]. Dieser reagiert bei –30°C mit weiterem Ethin und der stöchiometrischen Menge Triphenylphosphan zu **3**.



3 kristallisiert in 80% Ausbeute in gelben Nadeln^[6], die bei Raumtemperatur an der Luft stabil sind (Fp ca. 160°C, Zers.). In Lösung (Tetrahydrofuran, Toluol, CH₃CN) zerfällt es sich bei 0°C langsam unter Abscheidung brauner Flocken („Nipren“). Aus **3** wird mit P(OPh)₃ die erwartete Menge Ethin freigesetzt; mit CO entsteht **1**. Die CO-freien Komplexe **2** und **3** katalysieren die Trimerisation von Ethin zu nahezu reinem Benzol (2% Styrol) bei 40°C/10 atm Ethin, ohne daß eine „Kontaktentwicklung“^[11] erforderlich ist. Wie **3** sind $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2(\text{H})\text{CH}_3)]$ **6** (80%, gelbe Kuben) und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2(\text{H})\text{Ph})]$ **7** (85%, feine verwachsene Stäbchen) analysenrein herstellbar.

Der Ethin-Ligand in **3** wurde durch eine intensive IR-Bande ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$) sowie durch seine ¹H- bzw. ¹³C-Resonanzen ($\delta_{\text{H}} = 6.41 \text{ (m)}$; $\delta_{\text{C}} = 122.1 \text{ (m)}$) charakterisiert^[7]. Die Kopplung der acetylenischen H- und C-Atome ist mit $J_{\text{CH}} = 212 \text{ Hz}$ gegenüber freiem Ethin ($J_{\text{CH}} = 249 \text{ Hz}$) weniger vermindert als in entsprechenden Trialkylphosphan-Komplexen ($J_{\text{CH}} = 201 \text{ Hz}$ ^[3]). Auffällig ist die im Vergleich zu **1** ($\delta_{\text{P}} = 32.6$) und **2** ($\delta_{\text{P}} = 33.3$) zu tieferem Feld verschobene ³¹P-Resonanz von **3** ($\delta_{\text{P}} = 39.0$; freies PPh₃: $\delta = -5.5$).

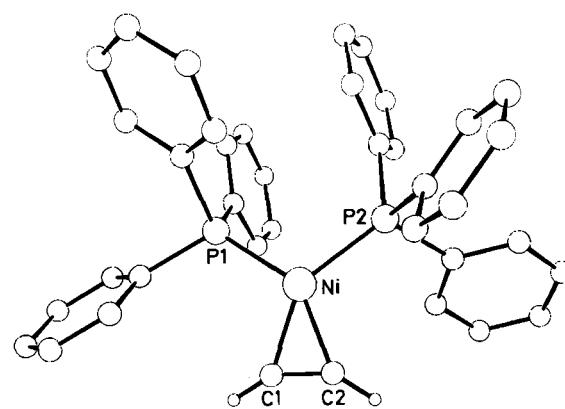


Abb. 1. Struktur **3** im Kristall.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **3**^[8] ergab einen dem Ethen-Komplex **2**^[9] entsprechenden Aufbau mit trigonal-planar koordiniertem Nickelatom (Abb. 1). Die Ni–C-Bindungen von **3** (1.873(3) und 1.882(3) Å) weichen von der

[*] Dr. K. R. Pörschke, Dr. Y.-H. Tsay [*], Prof. Dr. C. Krüger [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[+] Röntgen-Strukturanalyse.