

Die Katalyseversuche wurden in einem Durchflußreaktor (Pyrex, 12 mm Innendurchmesser) bei Atmosphärendruck gemacht. Hydrierungen: Ethen 9%, H₂ 91%, Fließgeschwindigkeit 27.5 mL min⁻¹, 320 K, 20 mg Katalysator (in 200 mg Quarzpulver); Cyclohexen 1.5%, H₂ 82%, He 16.5%, Fließgeschwindigkeit 30.5 mL min⁻¹, 273 K, 200 mg Katalysator (in 200 mg Quarzpulver). Oxidationen: Methan 30%, O₂ 20%, He 50%, Fließgeschwindigkeit 20 mL min⁻¹, 573 K, 100 mg Katalysator (in 300 mg Quarzpulver); 2,2-Dimethylpropan 4%, O₂ 40%, He 56%, Fließgeschwindigkeit 50 mL min⁻¹, 493 K, Katalysatorgewicht 20 bis 100 mg (in 100 mg Quarzpulver). Vor den Reaktionen wurden die Katalysatoren bei 573 K 1 h im O₂-Strom und danach 1 h bei derselben Temperatur im H₂-Strom (für die Hydrierungen) bzw. im He-Strom (für die Oxidationen) vorbehandelt. Die Katalysatoren lagen bei diesen Versuchen als feine Pulver mit Korngrößen im μ m-Bereich vor.

Ein eingegangen am 7. März,
ergänzte Fassung am 18. Juli 1997 [Z 10213]

Stichwörter: Formselektivität · Heterogene Katalyse · Heteropolysäuren · Hydrierungen · Oxidationen

- [1] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974.
- [2] N. Y. Chen, W. E. Garwood, F. G. Dwyer, *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York, 1989.
- [3] J. M. Thomas, *Sci. Am.* **1992**, 266 (4), 82–88.
- [4] S. M. Csicsery, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 841–856.
- [5] W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 232–252; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 226–246.
- [6] J. Weitkamp, S. Ernst, C. Y. Chen, *Stud. Surf. Sci. Catal. B* **1989**, 49, 1115–1123.
- [7] T. Okuhara, T. Nishimura, M. Misono, *J. Mol. Catal.* **1992**, 14, 247–256.
- [8] M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, K. Maeda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1211–1212.
- [9] W. F. Maier, J. A. Martens, S. Klein, J. Heilmann, R. Porton, K. Vercruyse, P. A. Jacobs, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 222–224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 180–182.
- [10] S. Klein, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2376–2379 (2693); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2230–2233.
- [11] M. Misono, T. Okuhara, *CHEMTECH* **1993**, 23, 23–29.
- [12] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* **1995**, 41, 113–252.
- [13] T. Nishimura, T. Okuhara, M. Misono, *Appl. Catal.* **1991**, L7–L11.
- [14] S. T. Gregg, M. M. Tayyab, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1978**, 74, 348–358.
- [15] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Lett.* **1987**, 961–964.
- [16] T. Okuhara, T. Nishimura, H. Watanabe, K. Na, M. Misono, *Acid-Base Catalysis II*, Kodansha/Elsevier, Tokio/Amsterdam, 1994, S. 419–428.
- [17] K. Inumaru, H. Nakajima, T. Ito, M. Misono, *Chem. Lett.* **1996**, 559–560.
- [18] M. Hölscher, U. Englert, B. Zibrowius, W. F. Hölderich, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2552–2554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2491–2493.
- [19] A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Böggel, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2293–2295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2122–2124.
- [20] T. Okuhara, T. Nishimura, M. Misono, *Chem. Lett.* **1995**, 155–156.
- [21] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsey, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1739–1758.
- [22] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2. Aufl., Academic Press, London, 1982.
- [23] G. Horváth, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, 16, 470–475.
- [24] D. E. W. Vaughan, R. Lussier, *Proc. 5th Int. Conf. Zeolites* (Hrsg.: L. V. Rees), S. 94–101, Heyden, London, 1980.
- [25] D. Dollimore, G. R. Heal, *J. Colloid. Interface Sci.* **1970**, 33, 508–519.

Chromkomplex-katalysierte [2+1]-Cycloaddition von Diazoalkanen an Enolether – erste direkte spektroskopische Beobachtung eines intermediären Carbenkomplexes**

Jürgen Pfeiffer und Karl Heinz Dötz*

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Metallkomplexe katalysierte Umsetzungen aliphatischer Diazoverbindungen mit Alkenen spielen eine sehr große Rolle bei der Synthese von Cyclopropanen.^[1] Das allgemein anerkannte mechanistische Modell für diese Reaktionen geht von der Bildung eines hochreaktiven intermediären Carbenkomplexes aus, der durch elektrophilen Angriff am Kohlenstoffatom der Diazogruppe und nachfolgende N₂-Abspaltung entsteht. Unter Übertragung des Carbenfragments auf das Alken wird die katalytisch aktive Spezies zurückgebildet – der Katalysecyclus beginnt erneut. Obwohl das Carbenkomplex-Intermediat noch nicht direkt beobachtet werden konnte, gibt es eine Reihe von Hinweisen, die dieses Modell plausibel erscheinen lassen:

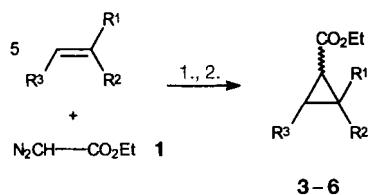
1. Die hohen asymmetrischen Induktionen bei der Verwendung chiral modifizierter Metallkomplexe setzen eine enge räumliche Anordnung von Alken, Metallkomplex und Carben im seitendifferenzierenden Schritt voraus.^[2]
2. Reaktivitäts-Selektivitäts-Korrelationen zwischen [Rh₂(OAc)₄]-katalysierten Reaktionen und stöchiometrischen Umsetzungen mit [(CO)₅W=C(H)Ph] lassen auf sehr ähnliche Mechanismen beider Reaktionstypen schließen.^[3]
3. Die Synthese stabiler Carbenkomplexe aus Diazoalkanen^[4, 5] sowie die Synthese von Cyclopropanen aus Carbenkomplexen belegen die prinzipielle Möglichkeit des Reaktionsverlaufs.^[1a, 6] Ferner ist die Synthese eines chiralen Rutheniumkatalysators gelungen, der bei der [2+1]-Cycloaddition von Diazoessigsäureethylester an Styrol zu einem hohen Enantiomerenüberschuss führt; in Abwesenheit von Styrol ist der intermediär gebildete Carbenkomplex, der nach Zugabe von Styrol die Reaktion ebenfalls katalysiert, isolierbar.^[7]

Die Fähigkeit von Chrom(o)-Komplexen, [2+1]-Cycloadditionen zu katalysieren, wurde bisher nur wenig untersucht.^[8] Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese stabiler Carbenkomplexe des Chroms aus Diazoalkanen und Chromkomplexen vom Typ [(CO)₅CrL] (L = THF, *cis*-Cycloocten)^[9] interessierte uns, diese Verbindungen die Cyclopropanierung von Alkenen mit Diazoalkanen katalysieren können.

Die Umsetzung von Diazoessigsäureethylester **1** mit elektronenreichen Alkenen (5 Äquiv.) in Gegenwart von 5 Mol-% Pentacarbonyl(η^2 -*cis*-cycloocten)chrom(o) **2** (Schema 1) ergibt die Donor-Acceptor-substituierten Cyclopropane **3–5** in guten Ausbeuten (Tabelle 1).^[10] Aus der Reaktion mit Styrol wird **6** nur in geringer Ausbeute erhalten; alkyl- oder acceptorsubstituierte Alkene gehen unter diesen Bedingungen keine [2+1]-Cycloaddition ein.^[11] Versuche, ein

[*] Prof. Dr. K. H. Dötz, Dipl.-Chem. J. Pfeiffer
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/735813
E-mail: doetz@snchemie1.chemie.uni-bonn.de

[**] Reaktionen von Komplexliganden, 78. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg „Spektroskopie isolierter und kondensierter Moleküle“ gefördert. – 77. Mitteilung: K. H. Dötz, P. Tomuschat, M. Nieger, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 1605.



Schema 1. Synthese der Cyclopropane 3–6.

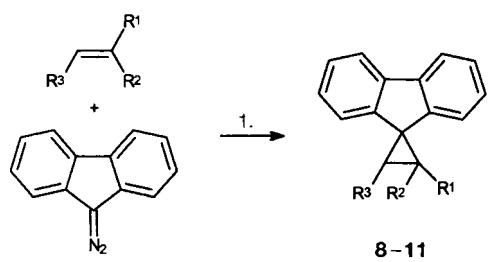
Tabelle 1. Chrom-katalysierte Cyclopropanierung elektronenreicher Alkene mit Diazoessigäureethylester **1** [a,b].

Produkt	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute [%]	cis/trans [c]
3	OC ₂ H ₅	H	H	79	1:1.8
4	OCH ₃	CH ₃	H	77	1:2.1
5	H	-O-CH ₂ -CH ₂ -		72	1:4.0 [d]
6	C ₆ H ₅	H	H	28	1:2.0

[a] Umsetzung bei 5°C über 4 h in Dichlormethan. [b] Von **3–6** wurden korrekte Elementaranalysen und/oder hochauflöste Massenspektren erhalten, die Identifizierung und Isomerenzuordnung erfolgten durch Vergleich mit Literaturdaten [12]. [c] Bestimmt durch ¹H-NMR und GC-MS. [d] *endo/exo*.

Carbenkomplex-Intermediat nachzuweisen oder abzufangen, blieben hier erfolglos.

Die Umsetzungen äquimolarer Mengen 9(9*H*)-Diazofluoren **7** mit Enolethern in Gegenwart von 2 Mol-% **2** führen in ebenfalls guten bis sehr guten Ausbeuten zu den Spirocyclopropanen **8**^[13]–**11** (Schema 2, Tabelle 2).^[14] Auch hier findet



Schema 2. Synthese der Cyclopropane 8–11.

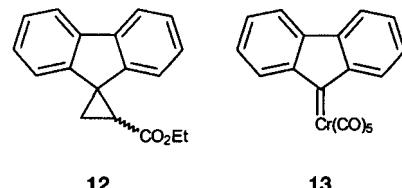
bei Reaktionen mit alkylsubstituierten Alkenen^[11] keine Cyclopropanierung statt. Bei einem Kontrollversuch mit Acrylsäureethylester in Abwesenheit von **2** erfolgt die unkatalysierte [2+1]-Cycloaddition zu **12**.^[15] Bei allen Reak-

Tabelle 2. Chrom-katalysierte Umsetzungen von 9(9*H*)-Diazofluoren **7** mit elektronenreichen Alkenen [a].

Produkt	R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%]	Variante	Eluent
8	OC ₂ H ₅	H	H	93	A	PE/CH ₂ Cl ₂ 2:3
9	OCH ₃	CH ₃	H	87	A	PE/CH ₂ Cl ₂ 1:1
10	H	-OCH ₂ CH ₂ -		73	A	PE/CH ₂ Cl ₂ 1:2
11	C ₆ H ₅	H	H	25	B	PE/Et ₂ O 5:1

[a] Umsetzung bei 20°C über 8 h in Dichlormethan.

tionen ist eine Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches zu beobachten; im Dünnenschichtchromatogramm ist der typisch intensiv violettfarbene Fleck von Pentacarbonyl[9(9*H*)-fluorenlylidene]chrom(0) **13** zu erkennen, das nach stöchiometri-



scher Umsetzung von **2** mit **7** in Abwesenheit von Alkenen isoliert werden kann.^[9]

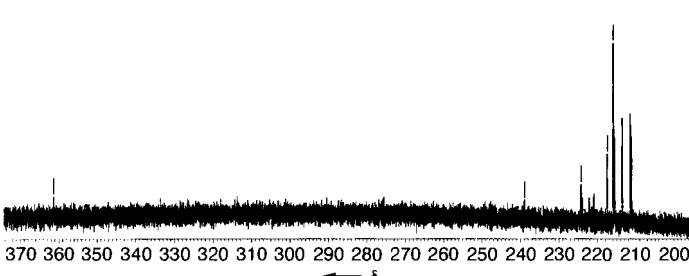
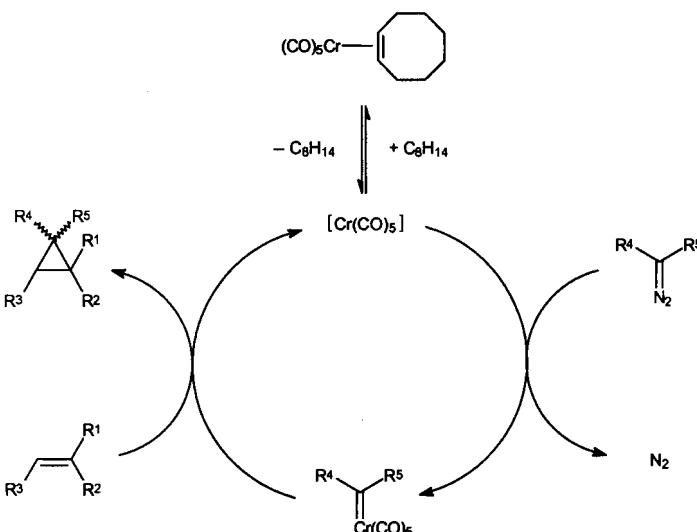


Figure 1. Ausschnitt aus dem während der chromkatalysierten Umsetzung von **7** mit Ethylvinylether aufgenommenen ¹³C-NMR-Spektrum (125.6 MHz, CDCl₃, 243 K).

Der ¹³C-NMR-spektroskopische Nachweis von **13** während der Umsetzung von **7** mit Ethylvinylether in Gegenwart von 5 Mol-% **2** gelingt durch „Einfrieren“ der Reaktion bei –30°C. Das NMR-Spektrum (Abb. 1) zeigt im Bereich von δ = 200–380 die Signale von **13** (δ = 217.58, 238.92, 361.32) und **2** (δ = 216.04, 224.31) sowie von Hexacarbonylchrom(0). Daneben sind weitere Signale zu beobachten, die jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden können.

Schema 3 gibt einen mit den experimentellen Ergebnissen vereinbaren Katalysezyklus wieder. Allerdings ist eine detaillierte Aussage zum Mechanismus der Carbenübertragung noch nicht möglich.



Schema 3. Katalysezyklus des chromkatalysierten [2+1]-Cycloadditionen.

Die durch den Chromkomplex **2** katalysierten Umsetzungen von **1** und **7** mit Alkenen verlaufen mit ausgeprägter

Chemoselektivität in bezug auf die elektronischen Eigenchaften der Olefinsubstituenten. Die Bevorzugung elektronenreicher C-C-Doppelbindungen wird durch den ausgesprochenen elektrophilen Charakter der vermuteten oder nachgewiesenen Intermediate $[(CO)_5Cr=C(H)CO_2Et]$ bzw. **13** verständlich.

Wir konnten zeigen, daß Chrom(o)-Komplexe Cyclopropanierungen effizient katalysieren können. Dazu ist ein schwach gebundener Ligand (hier *cis*-Cycloocten) erforderlich, der schon bei milden Bedingungen unter Bildung von „Cr(CO)₅“ dissoziieren kann. Darüber hinaus handelt es sich bei **13** um das erste während der Reaktion direkt nachgewiesene Carbenkomplex-Intermediat einer Übergangsmetall-katalysierten [2+1]-Cycloaddition. Weitere Einzelheiten zum Mechanismus und zum stereochemischen Verlauf der Reaktionen werden derzeit untersucht.

Experimentelles

Allgemeines: Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt und die Lösungsmittel nach Standardmethoden entlüftet und getrocknet. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf säulenchromatographisch gereinigte Produkte. **1**[16], **2**[17] und **7**[18] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

3–6: Eine Lösung von **1** (1.14 g, 10 mmol) in 20 mL CH₂Cl₂ wurde binnen 4 h unter Rühren zu einer auf 5 °C gekühlten Lösung von **2** (0.15 g, 0.5 mmol, 5 Mol-%) in 50 mmol des entsprechenden Alkens getropft. Unter Gasentwicklung verfärbte sich das Reaktionsgemisch grünbraun. Nach weiteren 8 h Rühren bei 20 °C und Entfernen des Alkenüberschusses und des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde der verbliebene Rückstand säulenchromatographisch mit Petrolether (40–60 °C)/Et₂O 2/1 als Eluens aufgearbeitet.

8–11: Eine Lösung von **7** (0.57 g, 3 mmol) in 30 mL CH₂Cl₂ wurde binnen 8 h unter Rühren zu einer Lösung von 3 mmol des jeweiligen Alkens und **2** (0.02 g, 0.06 mmol, 2 Mol-%) in 10 mL CH₂Cl₂ getropft. Unter Gasentwicklung verfärbte sich das Reaktionsgemisch braunviolet. Nach weiteren 8 h Rühren und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde nach einer der folgenden Varianten aufgearbeitet (vgl. Tabelle 2).

A: Säulenchromatographische Aufarbeitung.

B: Der Rückstand wurde mehrmals mit je 10 mL Petrolether (40–60 °C) aufgenommen und filtriert, bis im Filtrat nur noch Bis[9(9H)-fluorenylid]azin nachweisbar war (DC-Kontrolle: Petrolether (40–60 °C)/CH₂Cl₂ 1/1, *R*_f = 0.35). Die vereinigten Filtrate wurden eingeeignet und säulenchromatographisch aufgearbeitet.

9: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.89 (d, 1H), 7.88 (d, 1H), 7.52 (d, 1H), 7.41 (t, 1H), 7.39 (t, 1H), 7.34 (t, 1H), 7.32 (t, 1H), 7.18 (d, 1H), 3.04 (s, 3H), 2.27 (dd, J = 6.15, J = 0.55 Hz, 1H; H-3), 1.91 (d, J = 6.15 Hz, 1H; H-3), 1.82 (d, J = 0.49 Hz, 3H; CH₃); ¹³C-NMR (125.6 MHz, CDCl₃): δ = 144.9, 144.7, 141.1, 139.9 (4 quart. C), 126.5 (CH), 126.0 (CH), 125.82 (CH), 125.78 (CH), 122.7 (CH), 121.5 (CH), 119.9 (CH), 119.5 (CH), 70.3 (s, 1C; C-2), 54.8 (q, 1C; OCH₃), 41.5 (s, 1C; C-1), 30.4 (t, J = 160.8 Hz, 1C; C-3), 16.8 (q, 1C, CH₃); IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3059 (m), 2962 (m), 1473 (s), 1442 (s), 1240 (vs), 1065 (vs), 813 (s), 736 (vs); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 236 (95) [M⁺], 221 (100) [M⁺ - CH₃], 205 (35) [M⁺ - OCH₃], 178 (50) [C₁₂H₁₀]⁺], 165 (44) [C₁₃H₉]⁺, 152 (25) [C₁₂H₈]⁺]; Elementaranalyse ber. für C₁₇H₁₆O (236.31): C 86.41, H 6.82; gef. C 86.11, H 6.82.

10: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.87 (d, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.40 (t, 1H), 7.32 (t, 2H), 7.25 (d, 1H), 7.24 (t, 1H), 6.80 (d, 1H), 4.65 (d, J = 5.76 Hz, 1H; H-1), 4.48–4.39 (m, 2H; H-3), 2.62 (ddd, J = 1.76, 5.68, 7.37 Hz, 1H; H-5), 2.48–2.31 (m, 2H; H-4); ¹³C-NMR (125.6 MHz, CDCl₃): δ = 145.9, 141.6, 141.4, 138.3 (4 quart. C), 126.8 (CH), 126.2 (CH), 125.9 (CH), 125.8 (CH), 123.0 (CH), 120.2 (CH), 119.5 (CH), 118.4 (CH), 77.0 (t, 1C; C-3), 71.6 (d, J = 199.43 Hz, 1C; C-1), 43.8 (s, 1C; C-6), 33.6 (d, J = 173.3 Hz, 1C; C-5), 25.6 (t, 1C; C-4); IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3032 (m), 2968 (m), 1438 (vs), 1340 (vs), 1039 (s), 927 (s), 744 (vs); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 234 (78) [M⁺], 205 (85) [M⁺ - C₂H₅], 178 (100) [C₁₄H₁₀]⁺, 165 (25) [C₁₃H₉]⁺]; Elementaranalyse ber. für C₁₇H₁₄O (234.30): C 87.15, H 6.02; gef. C 86.73, H 6.05.

11: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.85 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.41 (t, 1H), 7.36 (t, 1H), 7.30–7.19 (m, 7H), 6.92 (t, 1H), 6.15 (d, 1H), 3.38 (t, J = 8.41 Hz, 1H; H-2), 2.22 (d, J = 8.41 Hz, 2H; H-3); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 148.2, 144.2, 140.4, 139.6, 137.1 (5 quart. C), 130.1 (2CH), 128.1 (2CH), 126.8 (CH), 126.7 (CH), 126.0 (CH), 125.8 (CH), 125.7 (CH), 121.5 (CH), 119.7 (CH), 119.6 (CH), 118.5 (CH), 35.5 (s, 1C; C-1), 34.9 (d, J = 160.6 Hz, 1C; C-2), 22.3 (t, J = 162.3 Hz, 1C; C-3); IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3055 (m), 3034 (m), 1496 (m), 1444 (s), 777 (vs), 748 (vs), 696 (vs); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 268 (100) [M⁺], 252 (40)

[M⁺ - CH₂], 165 (25) [C₁₃H₉]⁺, 91 (17) [C₇H₇]⁺]; MS-HR ber. für C₂₁H₁₆: 268.1252; gef. 268.1249.

Zu den beschriebenen katalytischen Umsetzungen wurden je zwei Kontrollversuche ohne den Katalysator **2** bzw. in Gegenwart von 10 Mol-% [Cr(CO)₆] unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Nur bei der Umsetzung von Acrylsäureethylester mit **7** wurde eine Reaktion in Abwesenheit der Chromkomplexe festgestellt [15].

Eingegangen am 13. August 1997 [Z10807]

Stichwörter: Carbenkomplexe • Chrom • Cyclopropanierungen • Homogene Katalyse

- [1] Übersichten: a) M. P. Doyle in *Comprehensive Organometallic Chemistry 2*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York, 1995, S. 387; b) S. D. Burke, P. A. Grieco, *Org. React. (NY)* **1979**, 26, 361; c) M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 919; d) A. Padwa, K. E. Krumpe, *Tetrahedron* **1992**, 48, 5385.
- [2] Übersichten: a) H.-U. Reissig, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952 –, Vol. E21 c, S. 3179; b) A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 339; c) M. P. Doyle in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, 1993, S. 63; d) T. Aratani, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1839.
- [3] a) M. P. Doyle, J. H. Griffin, V. Bagheri, R. L. Dorow, *Organometallics* **1984**, 3, 53; b) M. P. Doyle, R. L. Dorow, W. E. Buhro, J. H. Griffin, W. H. Tamblyn, M. L. Trudell, *ibid.* **1984**, 3, 44.
- [4] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 800; b) W. A. Herrmann, J. L. Hubbard, I. Bernal, J. D. Korp, B. L. Haymore, G. L. Hillhouse, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2978.
- [5] a) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 107, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2039; b) P. Schwab, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100.
- [6] Übersicht: M. Brookhart, W. B. Studabaker, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 411.
- [7] a) H. Nishiyama, Y. Itoh, H. Matsumoto, Y. Sugawara, K. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 1247; b) S.-B. Park, N. Sakata, H. Nishiyama, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 303.
- [8] a) M. P. Doyle, R. L. Dorow, W. L. Tamblyn, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 4059; b) M. P. Doyle, J. G. Davidson, *ibid.* **1980**, 45, 1538.
- [9] K. H. Dötz, J. Pfeiffer, *Chem. Commun.* **1996**, 895.
- [10] Als Nebenprodukte wurden die formalen Carbendimere Malein- und Fumarsäurediethylester isoliert.
- [11] Untersucht wurden 1-Hexen, Cyclohexen, Cycloocten, Furan und Acrylsäureethylester.
- [12] 3, 4: M. P. Doyle, D. van Leusen, W. H. Tamblyn, *Synthesis* **1981**, 787; 5: I. Reichtel, H.-U. Reissig, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3895; 6: M. P. Doyle, K.-L. Loh, K. M. DeVries, M. S. Chinn, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 833.
- [13] T. W. Hanks, P. W. Jennings, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5023.
- [14] Als Nebenprodukte wurden das formale Carbendimer 9,9'-Bisfluorenylid und Bis[9(9H)-fluorenylid]azin isoliert.
- [15] Die unkatalysierte [2+1]-Cycloaddition von **7** ist z. B. für Acrylsäuremethylester bekannt: L. Horner, E. Lingnau, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1955**, 591, 21.
- [16] N. E. Searle, *Org. Synth. Coll. Vol. 4* **1963**, 424.
- [17] F. W. Grevels, V. Skibbe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 681.
- [18] A. Schönberg, W. Awad, N. Latif, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1368.