

## C-C-Bindungsaktivierung

DOI: 10.1002/ange.200502596

## C-C-Bindungsaktivierung durch Octacarbonyldicobalt: [3+1]-Cocyclisierungen von Methylenencyclopropanen mit Kohlenstoffmonoxid\*\*

Takuya Kurahashi und Armin de Meijere\*

Die Aktivierung von C-C- $\sigma$ -Bindungen unter dem Einfluss von Übergangsmetallen bleibt eine grundlegende Aufgabe in der metallorganischen Chemie.<sup>[1]</sup> Methylenencyclopropan und seine Derivate gehören zu den ersten Substraten, für die eine Beteiligung von C-C-Einfachbindungen in Übergangsmetall-katalysierten Cycloadditionen beobachtet wurde.<sup>[2]</sup> Insbesondere Cycloadditionen von Methylenencyclopropanen als C<sub>3</sub>-Komponenten an C-C-Mehrachbindungen wurden intensiv untersucht.<sup>[3]</sup> Überraschenderweise ist nur eine beschränkte Zahl von Übergangsmetallen wie Ni, Pd und Pt erforscht worden. In den letzten Jahren erwiesen sich Cobalt-Komplexe als geeignet für neue Arten der C-H- und auch C-C-Bindungsaktivierung.<sup>[4,5]</sup> Alper et al. und andere Gruppen zeigten, dass Cobalt-katalysierte carbonylierende Ringerweiterungen von Epoxiden und Aziridinen effiziente Methoden zur Synthese von  $\beta$ -Lactonen und  $\beta$ -Lactamen sind.<sup>[6]</sup>

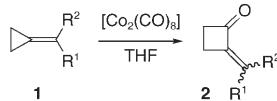
Für die von uns kürzlich vorgestellte Cobalt-katalysierte [5+1]-Cocyclisierung von Vinylcyclopropanen mit Kohlenstoffmonoxid, die zu Cyclohexenonen führt, fanden wir, dass Carbonylcobalt-Komplexe von mehreren getesteten Übergangsmetall-Komplexen die höchsten Aktivitäten aufwiesen.<sup>[7]</sup> In Anbetracht der beobachteten einzigartigen Reaktivität von Octacarbonyldicobalt begannen wir, carbonylierende Ringerweiterungen weiter zu untersuchen; hier berichten wir über eine neuartige [3+1]-Cocyclisierung von Methylenencyclopropanen mit Kohlenstoffmonoxid unter Cobalt-Katalyse.

Zunächst wurde Heptylidencyclopropan (**1**) in Gegenwart eines Äquivalents Octacarbonyldicobalt in Tetrahydrofuran bei 50 °C 4 h lang umgesetzt, was zu einer Mischung von (2E)- und (2Z)-2-Heptylidencyclobutanon (**2a**) in 85 % Ausbeute führte (Tabelle 1).<sup>[8]</sup> In anderen Lösungsmitteln wie Toluol, Dichlorethan, Hexan und Acetonitril waren die Ausbeuten niedriger. Unter den getesteten Carbonylmetall-Komplexen

[\*] Dr. T. Kurahashi, Prof. Dr. A. de Meijere  
Institut für Organische und Biomolekulare Chemie  
Georg-August-Universität Göttingen  
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)  
Fax: (+49) 551-399-475  
E-mail: armin.demeijere@chemie.uni-goettingen.de

[\*\*] Cyclopropyl Building Blocks for Organic Synthesis, Teil 121. Diese Arbeit wurde vom Land Niedersachsen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. T.K. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium. Die Autoren danken Dr. Burkhard Knieriem, Göttingen, für die Durchsicht des endgültigen Manuskripts. Teil 120: T. Kurahashi, A. de Meijere, *Synlett* 2005, im Druck. Teil 119: S. Dalai, M. Limbach, L. Zhao, M. Tamm, M. Sevana, A. de Meijere, *Synthesis* 2005, 2619–2622.

**Tabelle 1:**  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ -vermittelte und -katalysierte [3+1]-Cocyclisierung von 1'-substituierten Methylen-cyclopropanen mit  $\text{CO}$ .<sup>[8]</sup>



Substrat	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	T [°C]	t [h]	Produkt	Ausb. [%]	E/Z <sup>[a]</sup>
1a	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	50	12	2a	85	73:27
1a	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	60	12	2a	88 <sup>[b]</sup>	71:29
1b	Ph	H	100	12	2b	80	98:2
1b	Ph	H	60	12	2b	<1 <sup>[b]</sup>	
1c	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		50	24	2c	5	
1d	Me	Me	50	24	2d	27	
1d	Me	Me	60	48	2d	15 <sup>[b]</sup>	
1e		H	50	24	2e	53	98:2

[a] Das Verhältnis der Diastereomeren wurde durch Integration der entsprechenden <sup>1</sup>H-NMR-Signale des Rohproduktes ermittelt. [b] Die Reaktion wurde mit einer katalytischen Menge (5 Mol-%) von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  unter  $\text{CO}$ -Druck aus einem Gummiballon durchgeführt.

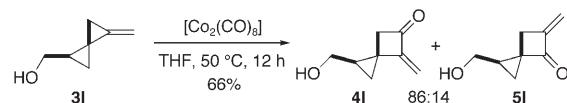
ergab Octacarbonylcobalt die besten Ausbeuten an diesem Produkt. Mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ ,  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  und  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  waren die Ausbeuten sehr niedrig (5, 8, <1 und <1%). Die Reaktivität von Methylenecyclopropanen mit einer Elektronenacceptorgruppe in der 1'-Position war geringer, und die Reaktion von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  mit (Phenylmethylene)cyclopropan **1b** bei 50°C ergab nur Spuren des entsprechenden Benzylidencyclobutanons **2b**. Bei erhöhter Temperatur (100°C) lieferte **1b** jedoch das Produkt **2b** in 80% Ausbeute mit einem Diastereomerenüberschuss von 96%. Stärker elektronendefiziente Methylenecyclopropane wie (Brommethylene)cyclopropan und *tert*-Butyl(methylenecyclopropan)-1'-carboxylat reagierten selbst bei 100°C nicht mit  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ . Sterisch anspruchsvoll 1',1'-disubstituierte Methylenecyclopropane wie **1c** und **1d** reagierten langsam zu **2c** und **2d** in 5 und 27% Ausbeute. Mit dem Alkenyl-substituierten Methylenecyclopropan **1e** reagierte  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  selektiv an der Methylenecyclopropan-Einheit zu dem entsprechenden Cyclobutanon **2e** in mäßiger Ausbeute. Das unsubstituierte

Methylenecyclopropan und Bicyclopropyliden reagierten mit  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  sogar bei 25°C, jedoch konnte kein niedermolekulares Produkt isoliert werden.

Methylenecyclopropane **3** mit Substituenten in 2- und 3-Position wurden ebenfalls getestet (Tabelle 2). Tatsächlich ergaben 2-Hexyl-(**3f**) und 2-Phenylmethylene-cyclopropan (**3g**) bei Reaktion mit  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  die entsprechend 3- und 4-substituierten 2-Methylenecyclobutanone **4f/5f** und **4g/5g** in 84 bzw. 71% Ausbeute. In beiden Fällen überwog das Regioisomer vom Typ **4** um einen Faktor von ca. vier. 2-Methyl-2-phenyl- (**3h**) und (2,2,3,3-Tetramethyl)methylenecyclopropan (**3i**) reagierten ebenfalls

glatt und ergaben die di- und tetrasubstituierten 2-Methylenecyclobutanone in guten Ausbeuten. Die Reaktion toleriert Estergruppen und andere C-C-Doppelbindungen, wie durch die erfolgreiche Transformation von **3j** und **3k** zu **4j/5j** bzw. **4k/5k** belegt wird. Selbst das ungeschützte (4-Hydroxymethyl)methylenespiropentan (**3l**) reagierte mit  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  zu den regioisomeren Methylenespiro[2.3]hexanonen **4l** und **5l** in einem Verhältnis von 86:14 in 66% Ausbeute (Schema 1).

Diese Transformationen von Methylenecyclopropanen zu 2-Methylenecyclobutanonen, die im Wesentlichen Insertionen von Kohlenmonoxid in die proximalen C-C-Einfachbindun-



**Schema 1:**  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ -vermittelte und -katalysierte [3+1]-Cocyclisierung von **3l** mit Kohlenmonoxid.

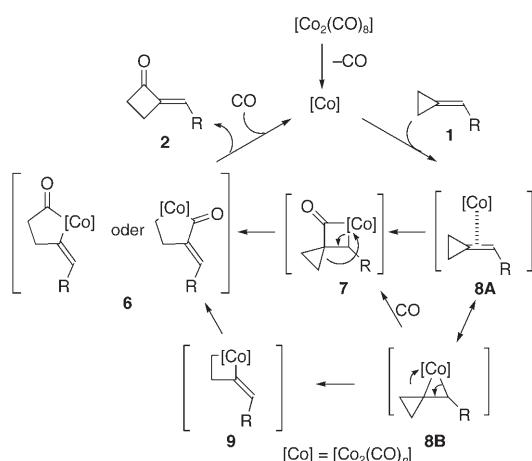
**Tabelle 2:**  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ -vermittelte und -katalysierte [3+1]-Cocyclisierung von 2- und 2,3-substituierten Methylenecyclopropanen mit  $\text{CO}$ .

Substrat	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	T [°C]	t [h]	Produkt	Ausb. [%]	4/5 <sup>[a]</sup>
3f	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H	H	50	12	4f + 5f	84	81:19
3f	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H	H	60	12	4f + 5f	90 <sup>[b]</sup>	85:15
3g	Ph	H	H	H	RT	12	4g + 5g	71	83:17
3g	Ph	H	H	H	40	12	4g + 5g	62 <sup>[b]</sup>	82:18
3h	Ph	Me	H	H	50	12	4h + 5h	67	89:11
3i	Me	Me	Me	Me	50	12	4i	81	
3i	Me	Me	Me	Me	60	24	4i	75 <sup>[b]</sup>	
3j	AcOCH <sub>2</sub>	H	H	H	50	12	4j + 5j	62	78:22
3k		H	H	H	50	24	4k + 5k	58	95:5

[a] Das Verhältnis der Regioisomeren **4/5** wurde durch Integration der entsprechenden <sup>1</sup>H-NMR-Signale des Rohproduktes bestimmt. [b] Die Reaktion wurde mit einer katalytischen Menge (5 Mol-%) von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  unter  $\text{CO}$ -Druck aus einem Gummiballon durchgeführt.

gen der Methylencyclopropane **1** und **3** sind, laufen auch in Gegenwart von nur 5 Mol-%  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ <sup>[9]</sup> in einer Atmosphäre von Kohlenmonoxid (vorgelegt in einem Gummiballon) ab, z.B. reagierte **1a** so bei 60°C zu **2a** in 88% Ausbeute.<sup>[8]</sup> 1'-Phenylmethylencyclopropan (**1b**) ergab unter diesen Bedingungen bei 60°C nicht das Cyclobutanon **2b**, und selbst bei erhöhter Temperatur (100°C in Dioxan) wurde nur eine Spur des Produktes **2b** detektiert. Das 1',1'-disubstituierte Methylencyclopropan **1d** reagierte träge und ergab **2d** nur in 15% Ausbeute; 2-substituierte und 2,3-oligosubstituierte Methylencyclopropane wie **3f** und **3g** ergaben dagegen die entsprechenden Produkte **4f/5f** bzw. **4g/5g** in guten Ausbeuten. Selbst das tetrasubstituierte Methylencyclopropan **3i** lieferte glatt das Produkt **4i** in 75% Ausbeute.

Als Mechanismus schlagen wir vor, dass diese Bildung von Cyclobutanonen **2** aus Methylencyclopropanen **1** durch den Austausch von ein oder zwei CO-Liganden am  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ -Komplex durch einen Methylencyclopropan-Liganden eingeleitet wird. Der resultierende Alken-Komplex, der ein Cobaltaspiropentan **8B** repräsentiert,<sup>[10]</sup> kann entweder CO-Wanderung unter Einschiebung zum Cobaltaspiro[2.3]hexanon **7** oder eine (Cyclopropylmethyl)metall-Homoallylmetall-Umlagerung<sup>[11]</sup> zu einem Alkylidencobaltacyclobutan **9** eingehen. Eine anschließende (Cyclopropylmethyl)metall-Homoallylmetall-Umlagerung<sup>[10]</sup> von **7** oder CO-Wanderung unter Einschiebung führt zum Alkylidencobaltacyclopentanon **6**, das nach reduktiver Eliminierung das Alkylidencyclobutanon **2** ergibt (Schema 2).



**Schema 2.** Mechanistische Überlegungen zur Cobalt-katalysierten [3+1]-Cocyclisierung von Methylencyclopropanen mit Kohlenmonoxid.

Eine Cobalt-vermittelte carbonylierende [3+1]-Cocyclisierung von Methylencyclopropanen zu Alkylidencyclobutanen unter milden Bedingungen wurde entwickelt. Damit wird zum ersten Mal demonstriert, dass Cobalt als Übergangsmetall effizient gespannte C-C- $\sigma$ -Bindungen aktivieren kann.<sup>[12]</sup> Im Vergleich mit Rhodium-, Ruthenium- und Nickel-Komplexen, die normalerweise für die Aktivierung von C-C-Bindungen verwendet werden, ist Octacarbonyldicobalt deutlich preisgünstiger.

Eingegangen am 25. Juli 2005  
Online veröffentlicht am 15. November 2005

**Stichwörter:** C-C-Bindungsaktivierung · Cycloadditionen · Kohlenmonoxid · Übergangsmetalle

- [1] Übersichten: a) C.-H. Jun, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 610–618; b) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1759–1792; c) M. Murakami, Y. Ito in *Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: S. Murai), Springer, Berlin, **1999**, S. 97–129; d) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 245–269.
- [2] a) R. Noyori, Y. Kumagai, I. Umeda, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4018–4020; b) P. Binger, M. J. Doyle, R. Benn, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1–10.
- [3] Übersichten: a) A. Brandi, S. Cicchi, F. M. Cordero, A. Goti, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1213–1270; b) I. Nakamura, Y. Yamamoto, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 111–129; c) M. Lautens, W. Klute, W. Tam, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 49–92; d) „Carbocyclic Three-Membered Ring Compounds“ in *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl)*, Vol. E17 (Hrsg.: A. de Meijere), Thieme, Stuttgart, **1996**; e) P. Binger, H. M. Büch in *Topics in Current Chemistry*, Vol. 135 (Hrsg.: A. de Meijere), Springer, Berlin, **1987**, S. 77–151.
- [4] Für Übersichten über Cobalt-Komplexe in der organischen Synthese siehe: M. E. Welker, *Curr. Org. Chem.* **2001**, 5, 785–807, zit. Lit.
- [5] a) D. T. Shay, G. P. A. Yap, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1532–1534; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1508–1510; b) H.-F. Klein, S. Camadanli, R. Beck, D. Leukel, U. Flörke, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 997–999; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 975–977; c) T. L. Dzwiniel, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9184–9185; d) T. L. Dzwiniel, N. Etkin, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10640–10641.
- [6] a) V. Mahadevan, Y. D. Y. L. Getzler, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2905–2908; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2781–2784; b) Y. D. Y. L. Getzler, V. Mahadevan, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1174–1175; c) J. T. Lee, P. J. Thomas, H. Alper, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 5424–5426; d) P. Davoli, I. Moretti, F. Prati, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 518–521; e) M. E. Piotti, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 111–116; f) D. Robert, H. Alper, *Organometallics* **1984**, 3, 1767–1769.
- [7] T. Kurahashi, A. de Meijere, *Synlett* **2005**, 2619–2622.
- [8] Repräsentative Arbeitsvorschrift: In einem bei 250°C getrockneten Schlenk-Kolben wurden  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  (17 mg, 0.05 mmol) und frisch destilliertes wasserfreies THF (10 mL) in Argon-Atmosphäre vorgelegt. Zu der resultierenden dunkelroten Lösung wurde **1a** (138 mg, 1 mmol) gegeben, und die Mischung wurde bei 60°C in einer Atmosphäre von CO, die in einem an den Kolben angeschlossenen Gummiballon vorgehalten wurde, bei 60°C gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wurde durch Dünnschichtchromatographie kontrolliert, bei Vervollständigung verfärbte sich die ursprünglich dunkelgrüne Lösung zu blassbraun. Die gekühlte Reaktionsmischung wurde mit Diethylether (20 mL) verdünnt und unter Luftzutritt 1 h gerührt. Filtrieren durch einen Ppropfen von Celite und Reinigung durch Kugelrohr-Destillation ergab **2a** (146 mg, 0.88 mmol, 88%) als ein hellgelbes Öl.  $R_f = 0.29$  (Hexan/Diethylether 10:1).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta = 6.26$  (tt,  $J = 7.6, 2.8$  Hz, 1H; CH), 2.91 (t,  $J = 8.2$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 2.58 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 2.07 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 1.47–1.39 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 1.35–1.25 (m, 6H; 3 $\text{CH}_2$ ), 0.88 ppm (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H;  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 199.4$  (CO), 147.8 (C), 131.1 (CH), 43.3 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.0 ( $\text{CH}_2$ ), 28.8 ( $\text{CH}_2$ ), 28.2 ( $\text{CH}_2$ ), 22.5 ( $\text{CH}_2$ ), 20.2 ( $\text{CH}_2$ ), 14.0 ppm ( $\text{CH}_3$ ). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2929, 2857, 1757, 1670, 1457, 1394, 1222, 1098, 1006, 893, 727, 668 \text{ cm}^{-1}$ . MS (EI):  $m/z$  (%): 166 ( $[\text{M}]^+$ , 2), 151 ( $[\text{M}-\text{Me}]^+$ , 1), 109 ( $[\text{M}-\text{Bu}]^+$ , 48), 81 (52), 68 (58), 55 (39), 43 (76), 41 (100). Elementaranalyse, ber. (%) für  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ : C

79.46, H 10.91; gef.: C 79.16, H 10.68. Spektroskopische Daten des Minderdiastereomers ( $R_f = 0.41$ ):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta = 5.58$  (tt,  $J = 7.8, 2.2$  Hz, 1H; CH), 2.85 (t,  $J = 8.3$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 2.56 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 2.46 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 1.41–1.23 (m, 8H; 4  $\text{CH}_2$ ), 0.87 ppm (t,  $J = 6.6$  Hz, 3H;  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 200.3$  (CO), 146.2 (C), 136.2 (CH), 43.2 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>2</sub>), 28.8 (CH<sub>2</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 20.9 (CH<sub>2</sub>), 14.0 ppm (CH<sub>3</sub>). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2926, 2856, 1752, 1663, 1559, 1457, 1394, 1072, 706, 668 \text{ cm}^{-1}$ . MS (EI):  $m/z$  (%): 166 ( $[M]^+$ , 2), 151 ( $[M-\text{Me}]^+$ , 1), 109 ( $[M-\text{Bu}]^+$ , 51), 81 (56), 68 (67), 55 (41), 43 (75), 41 (100). Das Diastereomerenverhältnis wurde anhand der Intensitäten unterscheidbarer Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts bestimmt: Hauptisomer  $\delta = 6.26$  ppm (tt,  $J = 7.6, 2.8$  Hz, 1H; CH); Miniderisomer  $\delta = 5.58$  ppm (tt,  $J = 7.8, 2.2$  Hz, 1H; CH).

- [9] Unter den verschiedenen Cobalt-Komplexen, die nach Literaturpräzedenzen in der Pauson-Khand-Reaktion aktiv sind, zeigte der beste,  $[\text{Co}(\text{acac})_2]/\text{NaBH}_4$ , (besser als  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)]$ ) keine katalytische Aktivität in der vorliegenden Transformation; siehe: N. Y. Lee, Y. K. Chung, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3145–3148.
- [10] a) T. Sugihara, M. Yamaguchi, M. Nishizawa, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1589–1595; b) J. Foerstner, S. Kozhushkov, P. Binger, P. Wiedemann, M. Noltemeyer, A. de Meijere, H. Butenschön, *Chem. Commun.* **1998**, 239–240.
- [11] Für (Cyclopropylmethyl)metall-Umlagerungen mit Übergangsmetallen siehe: a) R. C. Larock, S. Varaprat, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3432–3435; b) P. A. Wender, C. O. Husfeld, E. Langkopf, J. A. Love, N. Pleuss, *Tetrahedron* **1998**, 54, 7203–7220; c) A. de Meijere, H. Nüske, M. Es-Sayed, T. Labahn, M. Schroen, S. Bräse, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3881–3884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3669–3672; d) B. M. Trost, F. D. Toste, H. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2379–2380; e) H. Nüske, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3509–3511; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3411–3413; f) P. A. Wender, T. J. Williams, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4732–4735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4550–4553; g) T. Kawasaki, S. Saito, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 4911–4915; h) S. Saito, M. Masuda, S. Kamagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10540–10541.
- [12] Ein Gutachter regte an, dass die früher beschriebene Reaktion von 1*H*-Cyclopropa[*b*]arenen mit Tris(acetonitril)tricarbonylchrom zu Cyclobutaaren-1-onen als Literaturpräzedenz für diese Reaktion zitiert werden sollte: P. Müller, G. Bernadinelli, Y. Jacquier, A. Ricca, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 1618–1626.