

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEgeben VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

116. JAHRGANG · HEFT 1 · SEITE 1 – 408

Dieses Heft wurde am 10. Januar 1983 ausgegeben.

Metallacycloalkane, VI¹⁾

Fünf- bis siebengliedrige (2,2'-Bipyridin)nickelacycloalkane aus Methylenecyclopropan und Nickel(0)-Verbindungen

Paul Binger, Michael J. Doyle und Reinhard Benn*

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

Eingegangen am 1. April 1982

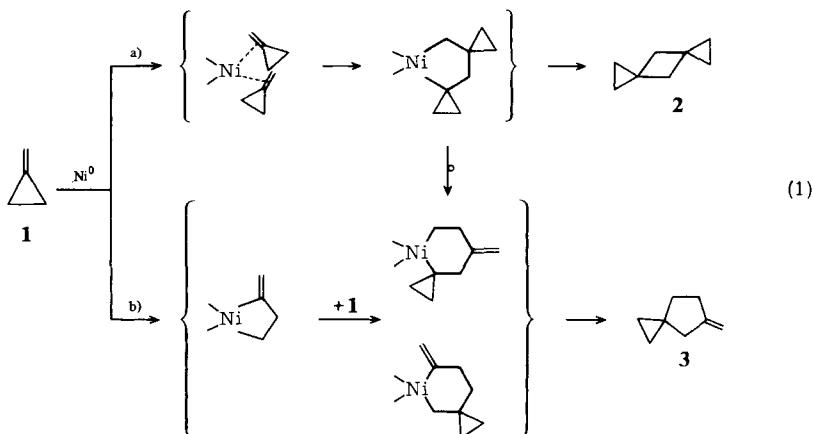
In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen werden aus Methylenecyclopropan (**1**) und (2,2'-Bipyridin)(1,5-cyclooctadien)nickel (2,2'-Bipyridin)(η^2 -methylene cyclopropan)nickel (**4**) oder die (2,2'-Bipyridine)nickelacycloalkane **5 – 8** erhalten, die spektroskopisch und durch Abbaureaktionen identifiziert werden. **5 – 8** reagieren mit Acrylsäure-methylester unter reduktiver Eliminierung zu den Cycloalkanen **2** (aus **5**), **3** (aus **6a, b**) und **9** (aus **7**), mit CO erfolgt bei **5** zusätzlich CO-Einschub unter Bildung des Cyclopentanonderivats **10**. Aus **5** entsteht durch Alkoholyse mit Ethanol direkt 2-Cyclopropylmethyl-1-butene (**11**), während sich mit Phenol der neue (2,2'-Bipyridin)-nickelkomplex **12** bildet.

Metallacycloalkanes, VI¹⁾

Five- to Seven-membered (2,2'-Bipyridine)nickelacycloalkanes from Methylenecyclopropane and Nickel(0) Compounds

Depending on the reaction conditions (2,2'-bipyridine)(η^2 -methylenecyclopropane)nickel (**4**) or the (2,2'-bipyridine)nickelacycloalkanes **5 – 8** were obtained from methylenecyclopropane (**1**) and (2,2'-bipyridine)(1,5-cyclooctadiene)nickel. The complexes were characterized spectroscopically and by decomposition reactions. **5 – 8** react with methyl acrylate under reductive elimination to give the cycloalkanes **2** (from **5**), **3** (from **6a, b**), or **9** (from **7**). With CO **5** reacts additionally through an insertion to yield the cyclopentanone derivative **10**. Alcoholytic of **5** with ethanol affords 2-cyclopropylmethyl-1-butene (**11**), whereas with phenol the new (2,2'-bipyridine)nickel complex **12** was formed.

Vor einiger Zeit haben wir die Nickel(0)-katalysierte Cyclodimerisierung des Methylencyclop propane (**1**) zu Dispiro[2.1.2.1]octan (**2**) und 5-Methylenspiro[2.4]heptan (**3**) beschrieben²⁾. Beide Kohlenwasserstoffe sollten nach unserer Vorstellung durch ausschließliche Wechselwirkung der Doppelbindung von **1** mit dem Nickel über ein gemeinsames Zwischenprodukt, einem Nickelacyclopantan-Derivat, entstehen (Weg a). Demgegenüber wurde von anderer Seite, z. B. bei der Nickel(0)-katalysierten Darstellung von Methylencyclopentanen aus **1** und Acrylsäure-methylester, eine Öffnung der C¹/C²-Bindung von **1** durch Nickel postuliert³⁾ (Weg b).



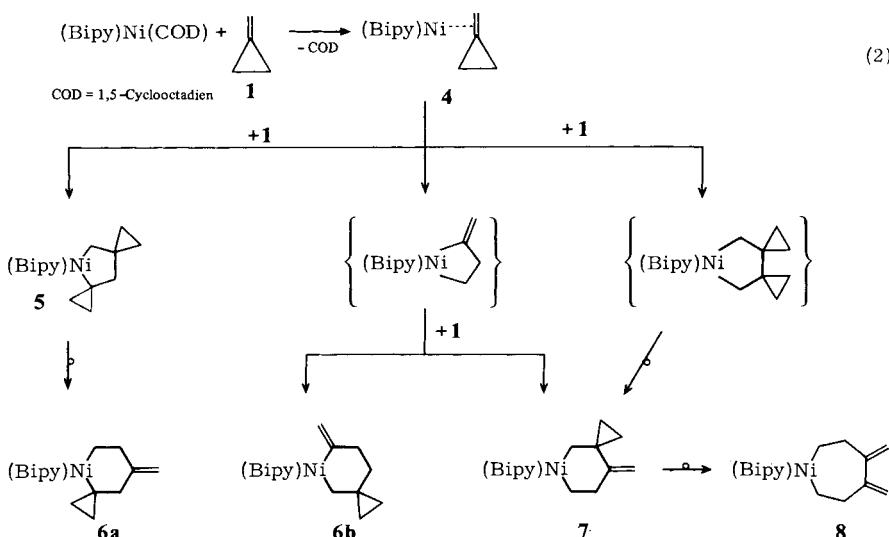
Inzwischen ist es uns gelungen, mit dem (2,2'-Bipyridin)nickelacyclopantan **5** eine Modellverbindung für die von uns geforderte nickelorganische Zwischenstufe darzustellen⁴⁾. Über die Gewinnung und Charakterisierung von **5** sowie weiterer Nickelacycloalkane aus (2,2'-Bipyridin)(1,5-cyclooctadien)nickel und **1** wird im Folgenden berichtet. Die Reaktionen dieser Nickelkomplexe mit Acrylsäure-methylester, CO oder Alkoholen sollen darüber Auskunft geben, ob analoge Nickelverbindungen als Zwischenstufen für Ni⁰-katalysierte Reaktionen von **1** in Frage kommen.

In den vergangenen Jahren sind einige Mono-⁵⁾ und Diolefinmetallkomplexe⁶⁾ des Methylencyclop propane (**1**) dargestellt worden. Während der Mono-1-Komplex des Molybdäns in eine Trimethylenmethan-Molybdänverbindung umgelagert werden kann^{5c)}, wandeln sich die entsprechenden Nickel- und Eisen-Komplexe in eine (η⁴-1,3-Butadien)metall-Verbindung um^{5a,b)}. Reaktionen der bisher beschriebenen Di-1-Metallkomplexe (M = Rh, Ir) sind nicht bekannt geworden.

Bei der Umsetzung von (2,2'-Bipyridin)(1,5-cyclooctadien)nickel mit Methylencyclop propane (**1**) erhält man in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen fünf- bis siebengliedrige (2,2'-Bipyridin)nickelacycloalkane. Bei -78 bis -30°C wird zunächst (2,2'-Bipyridin)(η²-methylencyclopantan)nickel (**4**) gebildet, das sich bei diesen Temperaturen in 94% Ausbeute isolieren lässt. Das schwarze, mikrokristalline **4** ist unter Inertgas bis ca. 140°C stabil, jedoch in allen gängigen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Zwischen -30 und 0°C bildet sich aus (2,2'-Bipyridin)(1,5-cyclooctadien)nickel oder aus **4** und überschüssigem **1** das (2,2'-Bipyridin)nickelacyclopantan **5** in 92% Ausbeute, äußerlich erkennbar an dem Farbumschlag der Reaktionsmischung

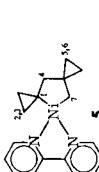
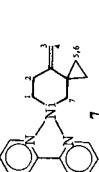
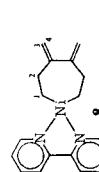
von Violett bzw. Schwarz nach Dunkelgrün. Der hierbei als weiteres Zwischenprodukt zu fordernnde Bisolefinkomplex (*2,2'-Bipyridin*)bis(η^2 -methylencyclopropan)nickel konnte weder spektroskopisch nachgewiesen, noch isoliert werden. **5** ist eine dunkelgrüne, unter Inertgas bis 70°C stabile, kristalline Verbindung, die in THF sehr gut, in Diethylether oder aromatischen Kohlenwasserstoffen nur mäßig löslich ist.

Dagegen können oberhalb 0°C aus (*2,2'-Bipyridin*)(1,5-cyclooctadien)nickel und **1** nur noch Gemische von (*2,2'-Bipyridin*)nickelacycloalkanen erhalten werden. So entsteht zwischen 25 und 35°C ein Gemisch der (*2,2'-Bipyridin*)nickelacycloalkane **5** und **7** in ca. 60% Ausbeute, das noch Spuren von **6a** oder **6b** enthält. **7** wandelt sich bei Raumtemperatur langsam in das Nickelacycloheptan **8** um. **7** und **8** wurden neben **5** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen (Tab. 1). Dagegen konnten für **6** spektroskopisch keine sicheren Strukturhinweise gefunden werden. Aus der Reaktion mit Acrylsäure-methylester geht jedoch hervor, daß es sich um das Nickelacyclohexan **6a** oder **6b** handeln muß (vgl. S. 5).



Die nach Gl. (2) dargestellten (*2,2'-Bipyridin*)nickelkomplexe **4 – 8** sind kristalline Verbindungen der geforderten Bruttozusammensetzung. Ihre Massenspektren zeigen wegen der notwendigen hohen Einlaßtemperatur keine Molekülmasse. Die Strukturen von **5**, **7** und **8** konnten aus ihren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren abgeleitet werden (vgl. Tab. 1). Danach sind die Nickelkomplexe mit den doppelt auftretenden Signalen der $\alpha - \delta$ -Bipyridinprotonen quadratisch planar aufgebaut. Die Struktur der Nickelacycloalkane ergibt sich aus Lage, Intensität, Multiplizität und den Kopplungskonstanten der einzelnen Protonen. Eine Bestätigung für die Richtigkeit der getroffenen Strukturzuordnungen ergab sich aus der Isolierung und Charakterisierung der durch Umsetzung mit Methylacrylat erhaltenen Kohlenwasserstoffe. Komplex **4** konnte wegen seiner Unlöslichkeit nur auf Grund seiner Reaktionsprodukte mit 1,5-Cyclooctadien und **1** [vgl. Gl. (3)] charakterisiert werden.

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten von **5**, **7** und **8** (400 MHz in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$; Referenz: Lösungsmittel $\delta \equiv 2.08$; δ -Werte ± 0.01 ; $J \pm 0.5 \text{ Hz}^{\text{a)}$)

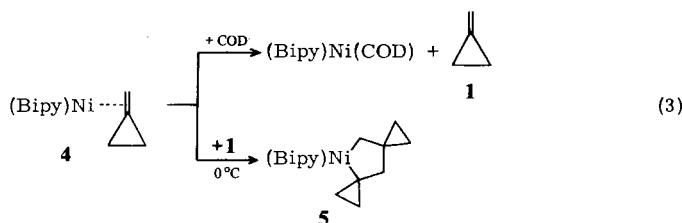
Verbindung	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	$\alpha\text{-H}$	$\alpha'\text{-H}$	$\beta\text{-H}$	$\beta'\text{-H}$	$\gamma\text{-H}$	$\gamma'\text{-H}$	$\delta\text{-H}$	$\delta'\text{-H}$	
	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	
	–	0.86	0.48	2.38	0.84	0.81	1.78	9.07	8.64	6.57	6.48	7.03	7.01	6.74	6.73	
		$J_{2,2'} = 8.5$			$J_{6,6'} = 10.4$			$J_{\alpha,\beta} = 5.6$		$J_{\beta,\delta} = 1.4$		$J_{\alpha,\beta'} = 1.4$		$J_{\beta,\gamma'} = 5.7$		$J_{\beta,\gamma'} = 1.4$
		$J_{2,3} = -4.3$			$J_{5,6} = -3.2$			$J_{\beta,\gamma} = 7.5$		$J_{\alpha,\gamma} = 1.6$		$J_{\beta',\gamma'} = 7.5$		$J_{\gamma,\delta} = 8.0$		
		$J_{2,3'} = 4.2$			$J_{5,6'} = 5.6$			$J_{\gamma,\delta} = 7.9$								
		$J_{3,3'} = 8.5$			$J_{5,5'} = 10.4$											
	1.96	2.67	4.83	4.56	0.99	1.17	1.78	Ligand-Signale nicht vollständig zugeordnet								
		$J_{1,2} = 6.3$	$J_{6,6'} = 7.6$		$J_{6,5'} = 5.8$											
		$J_{2,4} = 1.5$	$J_{6,5} = -3.3$		$J_{5,5'} = 7.6$											
		$J_{3,4} = 2.1$	$J_{2,3} = 1.5$													
	1.80	2.79	4.89	5.15				$\overbrace{8.87}$	$\overbrace{6.64}$	$\overbrace{7.1}$					$\overbrace{6.80}$	
		$J_{1,2} = 7.0$	$J_{3,4} = 3.2$	$J_{2,4} = 1.1$												

a) **5** wurde als Reinsubstanz vermessen; **7** und **8** als Gemisch mit **5** [Zusammensetzung (ber. aus Signalen bei $\delta = 2.38$ (**5**); 2.67 (**7**); 2.79 (**8**)): 5:7:8 = 70:17:11]. – b) Zuordnung untereinander wechselseitig vertauschbar.

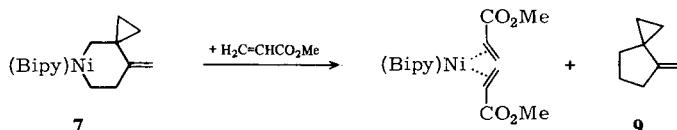
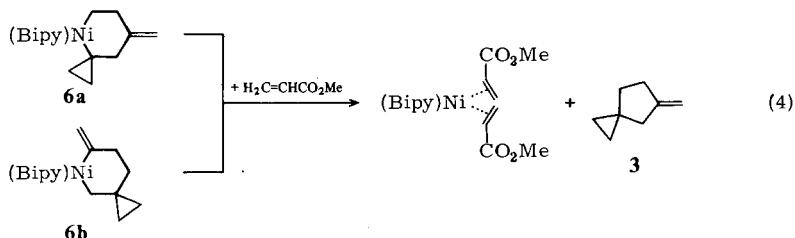
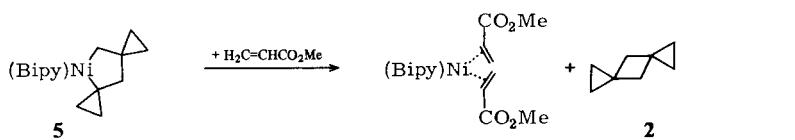
Reaktionen der (2,2'-Bipyridin)nickel-Komplexe 4 – 8

Die im Folgenden beschriebenen Reaktionen der (2,2'-Bipyridin)nickel-Komplexe **4 – 8** sollten vor allem klären, inwieweit **4 – 6** Modellcharakter für die nickelorganischen Zwischenstufen bei der Ni⁰-katalysierten Cyclodimerisation von **1²⁾** besitzen. Gleichzeitig dienten sie als Hilfen zur Konstitutionsermittlung von **4** und **6a/b**.

4 reagiert mit überschüssigem 1,5-Cyclooctadien in Umkehrung seiner Darstellung zu (2,2'-Bipyridin)(1,5-cyclooctadien)nickel und **1**. Das freigesetzte **1** wurde in 70% Ausbeute gewonnen. Mit überschüssigem **1** erhält man aus **4** bei 0°C das Nickelacyclopentanderivat **5** in 85% Ausbeute. Damit kann **4** als Zwischenstufe der Darstellung von **5** aus **1** angesehen werden. Gleichzeitig ist sichergestellt, daß in **4** Methylencyclopropan über die Doppelbindung an das Nickel gebunden ist.



Die Nickelacycloalkane **5 – 8** sollten mit π -Aczeptoren analog den (2,2'-Bipyridin)-nickeldialkylen⁷⁾ unter reduktiver Eliminierung zu Ni⁰-Verbindungen und Cycloalkenen reagieren. In der Tat erhält man aus reinem **5** und Acrylsäure-methylester schon bei Raumtemperatur Dispiro[2.1.2.1]octan (**2**) in 81% Ausbeute. Gemische von **5**, **6a** bzw. **6b** und **7** liefern unter den gleichen Bedingungen 2, 5-Methylenespiro[2.4]heptan (**3**) und

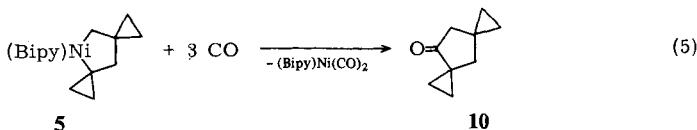


4-Methylenspiro[2.4]heptan (**9**) im Verhältnis 73:3:24 (Ausbeute 74%). In nahezu dem gleichen Verhältnis soll nach Berechnungen aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren das Gemisch von **5**, **6a**, **b** und **7** zusammengesetzt sein; d. h. **3** sollte aus **6a** oder **6b** entstehen, **9** aus **7** gebildet werden.

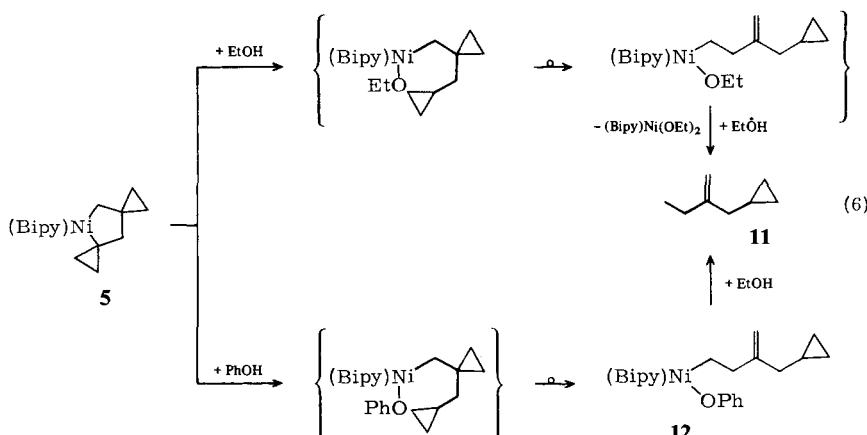
Der aus **8** erwartete Kohlenwasserstoff (1,2-Dimethylencyclohexan) konnte nicht nachgewiesen werden. Das entsprechende Komplexgemisch aus **5**, **7** und **8** (laut $^1\text{H-NMR}$ im Verhältnis 70:17:11 vorliegend) liefert mit Methylacrylat nur **2** und **9** in 60% Ausbeute.

Bei all diesen reduktiven Eliminierungen findet man (2,2'-Bipyridin)nickel als Bis-(η^2 -acrylsäure-methylester)(2,2'-bipyridin)nickel wieder.

Im Gegensatz zu Methylacrylat reagiert Kohlenmonoxid mit **5** bevorzugt unter Einschiebung in eine Ni – C-Bindung⁸⁾. Erst dann erfolgt reduktive Eliminierung zu Dispiro[2.2.2.1]nonan-4-on (**10**) [Gl. (5)]. Direkte reduktive Eliminierung zu **2** tritt nur zu 2% ein.

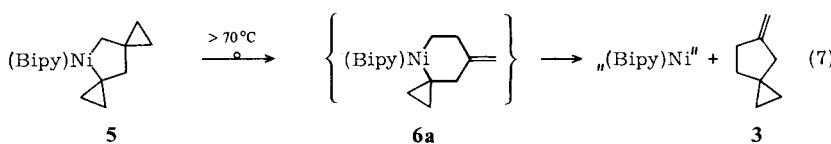


Die Alkoholyse von **5** verläuft stufenweise, wobei zuerst die Ni – tert.-C-Bindung gespalten wird. Bevor die zweite Ni – C-Bindung reagiert, lagert sich die Cyclopropylmethylnickel-Gruppierung in eine 3-Butenynickel-Gruppierung um, so daß mit Ethanol als Endprodukt neben (2,2'-Bipyridin)diethoxynickel 2-Cyclopropylmethyl-1-butene (**11**) in 73% Ausbeute gewonnen wird. Mit Phenol dagegen bleibt die Reaktion auf der Stufe des (Phenoxy)nickelkomplexes **12** stehen. **12** läßt sich als rote kristalline Verbindung vom Zers.-P. 118°C isolieren. Seine Konstitution wurde vor allem spektroskopisch (MS, IR, $^1\text{H-NMR}$) ermittelt (siehe Exp. Teil).



Wesentlich für die Interpretation der Ni^0 -katalysierten Cyclodimerisierung von **1** ist das Verhalten von **5** in der Hitze. In Suspension, wie auch beim trockenen Erhitzen zerstetzt sich **5** oberhalb 70°C. Neben zähen, nicht destillierbaren Ölen wird hierbei als ein-

zige flüchtige Komponente der cyclische Kohlenwasserstoff **3** in 26% bzw. 37% Ausbeute gewonnen.



Damit ist nachgewiesen, daß eine Cyclopropylmethyl-/3-Butenylnickel-Umlagerung, die an offenkettigen Systemen schon länger bekannt ist^{9,10,11)} und bei den Trimerisierungen von **1**, katalysiert durch phosphanhaltige Ni⁰-Verbindung, Voraussetzung für die Bildung der Produkte ist¹²⁾, auch bei Nickelacyclopantanen wie **5** eintreten kann. Der früher formulierte Verlauf der Ni⁰-katalysierten Cyclodimerisierung^{2a)} [siehe Gl. (1), Weg a)], wie auch der Ni⁰-katalysierten Codimerisierung mit Methylacrylaten¹³⁾ ist dadurch sehr wahrscheinlich geworden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – IR¹⁴⁾: Perkin-Elmer 521 (KBr-Pastillen). – ¹H-NMR: Bruker WP-80 und Bruker WP-400 (innerer Standard TMS). – MS¹⁵⁾: Varian CH-5 bei 70 eV. – GC: analytisch¹⁶⁾: Varian Aerograph 1400, 100 m Squalan, 70°C, He, FID; präparativ¹⁷⁾: Hewlett-Packard F und M 3 m Sf-96 Chromosorb, 100°C, He. – Elementaranalysen: Firma Dornis u. Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr.

Chemikalien: 1,5-Cyclooctadien (Chemische Werke Hüls AG); Acrylsäure-methylester, Methacrylsäure-methylester, Acrylonitril (BASF); 2,2'-Bipyridin (Merck AG).

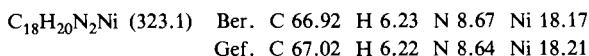
Nach Literaturvorschriften wurden hergestellt: Methylencyclopropan (**1**)¹⁸⁾, Bis(1,5-cyclooctadien)nickel¹⁹⁾ und (2,2'-Bipyridin)(1,5-cyclooctadien)nickel²⁰⁾.

(2,2'-Bipyridin)(η^2 -methylencyclopropan)nickel (4): Zu 2.98 g (8.50 mmol) (2,2'-Bipyridin)(1,5-cyclooctadien)nickel werden bei –78°C 8.0 g (148 mmol) **1** gegeben. Die violette Suspension wird auf –30°C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach hat sich ein schwarzer Niederschlag gebildet, die Lösung ist farblos. Man filtriert bei –78°C ab und wäscht den Filterrückstand so lange mit je 2 ml Diethylether, bis sich die Farbe der ablaufenden Lösung von Violett nach Grün verändert hat. Nach Trocknen i. Vak. (0.5 Torr, 25°C) erhält man 2.26 g (94%) schwarzgrünes, mikrokristallines **4** vom Zers.-P. 140°C.

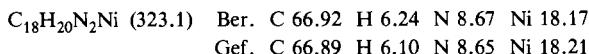
C ₁₄ H ₁₄ N ₂ Ni (269.0)	Ber. C 62.51	H 5.25	N 10.41	Ni 21.83
	Gef. C 62.62	H 5.27	N 10.40	Ni 21.0

(2,2'-Bipyridin)-4-nickeladispiro[2.2.2.1]nonan (5): 5.34 g (19.4 mmol) Ni(COD)₂ und 3.03 g (19.4 mmol) 2,2'-Bipyridin werden bei Raumtemp. in 150 ml THF gelöst (dunkelviolette Lösung nach 2 h Röhren). Nach Abkühlen auf –70°C tropft man in 0.5 h 10.5 g (194 mmol) **1** dazu. Die nunmehr schwarze, dickflüssige Suspension erwärmt man innerhalb von 1.5 h auf 0°C. Bei dieser Temperatur erwärmt sich die Mischung schwach auf max. 3°C, und nach 3 h Röhren erhält man eine dunkelgrüne Lösung. Diese wird 12 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend THF bei 12 Torr entfernt und der feste Rückstand in 40 ml Diethylether/Pentan (1:1 Vol.) aufgenommen. Nach Stehenlassen über Nacht bei –30°C wird vom dunkelgrünen, mikrokristallinen **5** abfiltriert;

Ausb. nach Trocknen i. Vak. (0.5 Torr) 5.75 g (92%) 5 vom Zers.-P. 70 °C. – $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1. – MS: m/e = kein M^+ (Einlaßtemp. 130 °C); 214 ((Bipy) Ni^+); 156 (Bipy $^+$, 100%).



Gemisch aus (2,2'-Bipyridin)-4-nickeladispiro[2.2.2.1]nonan (5) und (2,2'-Bipyridin)-4-methylen-7-nickelaspido[2.5]octan (7): Zu 3.5 g (10.8 mmol) (2,2'-Bipyridin)(1,5-cyclooctadien)nickel in 25 ml Diethylether wird bei 32 °C in 2 h eine Lösung von 18.0 g (148 mmol) 1 in 25 ml Diethylether getropft (starker Rückfluß; –78 °C Intensivkühler), wobei sich die Farbe der Suspension von Violett nach Dunkelgrün ändert. Nach Röhren über Nacht bei Raumtemp. wird vom Niederschlag abfiltriert; 2.1 g (60%) dunkelgrüne Mikrokristalle, die neben 5 und 7 auch Spuren von 6a oder 6b enthalten. – $^1\text{H-NMR}$ von 5 und 7: siehe Tab. 1.



Nach mehrwöchigem Stehenlassen bei Raumtemp. hat sich ein Teil von 7 in 8 umgewandelt (vgl. hierzu das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Tab. 1).

Reaktionen der dargestellten nickelorganischen Verbindungen

1) (2,2'-Bipyridin)(η^2 -methylene cyclopropan)nickel (4)

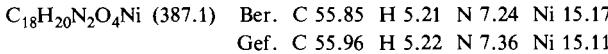
a) *Mit 1,5-Cyclooctadien:* Zu 0.15 g (0.56 mmol) 4 werden bei 20 °C 0.35 g (3.2 mmol) 1,5-Cyclooctadien gegeben und 3 h bei dieser Temp. gerührt (–70 °C Intensivkühler). Dann zieht man 0.32 g bei Raumtemp. und 0.5 Torr flüchtige Bestandteile in eine –78 °C-Falle ab; Zusammensetzung (GC): 93.5% 1,5-Cyclooctadien; 6.5% [d. s. 21 mg (70%)] 1. Rückstand: 0.18 g (99%) violettes Pulver; $^1\text{H-NMR}$ identisch mit dem von (Bipy) $\text{Ni}(\text{COD})^{20}$.

b) *Mit Methylenecyclopropan (1):* Zu einer Aufschämmung von 1.1 g (4.1 mmol) 4 in 10 ml Toluol werden bei 0 °C 2.0 g (37 mmol) 1 gegeben. Nach 5 h Röhren bei 0 °C erwärmt man das dunkelgrüne Gemisch auf 25 °C und filtriert ab: 1.13 g (85%) 5; $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit dem von Vergleichsmaterial.

2) (2,2'-Bipyridin)-4-nickeladispiro[2.2.2.1]nonan (5)

a) *Mit Acrylsäure-methylester:* Zu 0.96 g (2.97 mmol) 5 in 10 ml Toluol werden bei Raumtemp. 2.4 g (28 mmol) Acrylsäure-methylester getropft. Nach 2 h Röhren hat sich die Farbe der Suspension von Dunkelgrün nach Rot verändert. Bei 25 °C/0.01 Torr überführt man alle flüchtigen Anteile (9.8 g) in eine –78 °C-Falle, zurück bleiben 1.1 g rote Kristalle. Zusammensetzung des Destillats (GC): 23.6% Acrylsäure-methylester; 73.8% Toluol; 2.6% *Dispiro[2.1.2.1]octan* (2) [d. s. 249 mg (81%)]. Charakterisierung von 2 nach Abtrennung von 0.1 g durch präp. GC: Reinheit (GC): 99.4%. $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren identisch mit Literaturangaben^{2a}.

Der Rückstand wird in 10 ml Diethylether aufgenommen, 1 h gerührt, dann abfiltriert. Man erhält 0.9 g (80%) leuchtend rote Kristalle von *Bis(* η^2 *-acrylsäure-methylester)*(2,2'-bipyridin)nickel.



b) *Mit Kohlenmonoxid:* In eine Aufschämmung von 1.55 g (4.80 mmol) 5 in 4 ml Toluol wird bei Raumtemp. CO eingeleitet. Nach 1 h hat sich die Farbe des Reaktionsgemisches von Dunkelgrün über Hellgrün nach Rot-braun verändert. Man zieht nun alle bei 25 °C/0.1 Torr flüchtigen Bestandteile in eine –78 °C-Falle: 4.7 g der Zusammensetzung (GC): 92.8% Toluol; 0.2% 2 [d. s. 9.4 mg (2%)]; 7.0% *Dispiro[2.2.2.1]nonan-4-on* (10) [d. s. 329 mg (50%)].

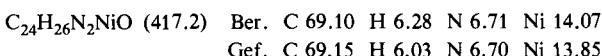
Charakterisierung von 10 nach Abtrennung von ca. 0.1 g durch präp. GC; Reinheit (GC): 99.7%. – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz; CCl_4 ; int. Standard C_6H_6): δ = 2.06 (s; 2H), 1.63 (s; 2H), 1.10

(m; 2H), 0.60 (m; 2H), 0.34 (s; 4H). – MS: $m/e = 136$ (M^+ , 26%), 135 (21), 121 (39), 108 (41), 93 (32), 91 (37), 80 (45), 79 (100), 77 (41), 54 (24).

c) *Mit Ethanol:* Zu 0.40 g (1.24 mmol) **5** werden bei Raumtemp. 3.9 g (86 mmol) Ethanol gegeben. Es bildet sich sofort eine rot-violette Suspension, deren Farbe sich bei 3stdg. Röhren nach Grün verändert. Man überführt alle bei 25 °C/0.5 Torr flüchtigen Bestandteile in eine – 196 °C-Falle: 3.92 g der Zusammensetzung (GC): 97% Ethanol; 2.53% 2-Cyclopropylmethyl-1-butene (**11**) [d. s. 99 mg (73%)].

Charakterisierung von **11** nach Abtrennung durch präp. GC: Reinheit (GC): 99.2%. – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz; CCl_4 ; interner Standard C_6H_6): $\delta = 4.69$ (s; 1H), 4.58 (s; 1H), 1.93 (q, $^3J = 7$ Hz; 2H), 1.77 (d, $^2J = 7$ Hz; 2H), 0.92 (t, $^3J = 7$ Hz; 3H), 0.66 (m; 1H), 0.33 (m; 2H), 0.08 (m; 2H). – MS: $m/e = 110$ (M^+ , 1%), 95 (11), 82 (24), 81 (61), 67 (100).

d) *Mit Phenol:* Zur Suspension von 2.2.g (6.7 mmol) **5** in 20 ml Diethylether wird bei Raumtemp. eine Lösung von 0.63 g (6.70 mmol) Phenol in 20 ml Diethylether zugetropft. Es bildet sich eine dunkelrote Lösung. Nach Zugabe von 15 ml Pentan und 12 h Röhren bei – 30 °C haben sich rote Kristalle abgeschieden, die filtriert werden: 2.2 g **12** (79%) vom Zers.-P. 118 °C nach Trocknen bei 12 Torr. – IR: 1635 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz; C_6D_6): $\delta = 8.70$ (d, $J = 5.1$ Hz; 1H), 8.31 (d, $J = 5.3$ Hz; 1H), 7.78 – 6.22 (m; 11H), 5.15 (s; 1H), 5.03 (s; 1H), 2.65 (t, $J = 8.3$ Hz; 2H), 2.13 (d, $J = 6.6$ Hz; 2H), 1.56 (t, $J = 8.3$ Hz; 2H), 0.82 (m; 1H), 0.35 (m; 2H), 0.06 (m; 2H). – MS: $m/e =$ kein M^+ ; höchste Zerfallsmasse: 156 (Bipy).



e) *Verhalten in der Hitze:* Eine Suspension von 0.89 g (2.7 mmol) **5** in 3 ml Toluol wird 16 h unter Rückfluß gekocht. Aus der schwarzen Reaktionsmischung werden alle bei 25 °C/0.5 Torr flüchtigen Anteile in eine – 196 °C-Falle übergeführt: 2.45 g der Zusammensetzung (GC): 96.8% Toluol; 3.1% **3** [d. s. 76.3 mg (26%)]; 0.76 g schwarzer zäher Rückstand.

Anmerkung: Beim trockenen Erhitzen von 0.9 g (2.8 mmol) **5** auf 70 – 100 °C fängt man nach 2 h bei – 197 °C 0.12 g (37%) **3** auf.

Charakterisierung von **3**: IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren sind identisch mit Literaturangaben^{2a)}.

3) Gemisch der Komplexe **5**, **6a** bzw. **6b** und **7**

Mit Acrylsäure-methylester: 2.1 g (7.6 mmol) Gemisch von **5**, **6a** bzw. **6b** und **7** werden zusammen mit 5 ml Toluol und 4.8 g (56 mmol) Acrylsäure-methylester 4 h bei 25 °C gerührt. Dann werden alle bis 25 °C/0.5 Torr flüchtigen Anteile in eine – 197 °C-Vorlage übergeführt: 8.55 g der Zusammensetzung (GC): 47.3% Acrylsäure-methylester; 45.6% Toluol; 5.1% **2** [d. s. 435 mg (54%)]; 0.2% **3** [d. s. 17.1 mg (2%)]; 1.7% 4-Methylenespiro[2.4]heptan (**9**) [d. s. 145 mg (18%)].

Charakterisierung von **9** nach Abtrennung durch präp. GC: Reinheit (GC): 97.6%. – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): $\delta = 4.47$ (t, $J = 2$ Hz; 1H), 4.18 (t, $J = 2$ Hz; 1H), 2.42 (m; 2H), 1.67 (m; 4H), 0.66 (br. s; 4H). – MS: $m/e = 108$ (M^+ , 35%), 93 (100), 91 (52), 79 (92), 77 (60), 39 (53), 28 (40).

4) Gemisch der Komplexe **5**, **7** und **8**

Mit Acrylsäure-methylester: Analog 3) erhält man aus 0.5 g (1.5 mmol) Gemisch von **5**, **7** und **8** und 4.8 g (56 mmol) Acrylsäure-methylester in 5 ml Toluol 8.1 g Destillat der Zusammensetzung (GC): 47.7% Acrylsäure-methylester; 49.7% Toluol; 2.1% **2** [d. s. 169 mg (49%)]; 0.04% **3**; 0.4% **9** [d. s. 33.1 mg (10%)].

- 1) V. Mitteil.: *B. Cetinkaya, P. Binger und C. Krüger*, Chem. Ber. **115**, 3414 (1982).
- 2) 2a) *P. Binger*, Angew. Chem. **84**, 352 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 309 (1972). – 2b) *P. Binger*, Synthesis **1973**, 427.
- 3) 3a) *R. Noyori, T. Odagi und H. Takaya*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5780 (1970). – 3b) *R. Noyori, M. Yamakawa und H. Takaya*, Tetrahedron Lett. **1978**, 4823.
- 4) *M. J. Doyle, J. McMeeking und P. Binger*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 376.
- 5) 5a) *R. Noyori, T. Nishimura und H. Takaya*, Chem. Commun. **1969**, 89. – 5b) *M. Englert, P. W. Jolly und G. Wilke*, Angew. Chem. **83**, 84 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 77 (1971). – 5c) *S. G. Barnes und M. Green*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 267.
- 6) *M. Green, J. A. K. Howard, R. P. Hughes, S. C. Kellett und P. Woodward*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 2007.
- 7) *T. Yamamoto, A. Yamamoto und S. Ikeda*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3350 (1971).
- 8) *T. Yamamoto, T. Kohara und A. Yamamoto*, Chem. Lett. **1976**, 1270.
- 9) *P. A. Pinke, R. D. Stauffer und R. G. Miller*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4229 (1974).
- 10) *M. Green und R. P. Hughes*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1880.
- 11) *T. G. Attig*, J. Organomet. Chem. **145**, C 13 (1978).
- 12) *P. Binger, A. Brinkmann und J. McMeeking*, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1065.
- 13) *P. Binger, M. Cetinkaya, M. J. Doyle, A. Germer und U. Schuchardt*, Fundam. Res. Homogeneous Catal. **3**, 271 (1979).
- 14) *K. Seevogel*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- 15) *D. Henneberg, H. Damen, W. Joppek und W. Schmöller*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- 16) *G. Schomburg und F. Sagheb*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- 17) *G. Schomburg und H. Kötter*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- 18) *R. Köster, S. Arora und P. Binger*, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1219.
- 19) *B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke*, Liebigs Ann. Chem. **699**, 1 (1968).
- 20) *P. Binger, M. J. Doyle, J. McMeeking, C. Krüger und Y.-H. Tsay*, J. Organomet. Chem. **135**, 405 (1977).

[94/82]