

Chem. Ber. 119, 3089 – 3101 (1986)

Reaktionen der Cyclopropene, VII<sup>1)</sup>**Nickel(0)-katalysierte Cotrimerisierungen von 3,3-Dimethylcyclopropen mit Methylacrylat**

Paul Binger\*, Axel Brinkmann und Petra Wedemann

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

Eingegangen am 13. Mai 1986

Triorganylphosphan- und -phosphit-haltige Nickel(0)-Verbindungen katalysieren die Cotrimerisierung von 3,3-Dimethylcyclopropen (1) mit Methylacrylat unter milden Bedingungen (40–50°C). In Abhängigkeit von der Art des Phosphans bzw. Phosphits entstehen bevorzugt offenkettige Cotrimere aus einem Mol 1 und zwei Mol Methylacrylat (*cis/trans*-5) oder offenkettige und cyclische Cotrimere aus zwei Mol 1 und einem Mol Methylacrylat (*cis/trans*-6 und *cis/trans*-7). *trans*-5 und *trans*-6 sind thermisch deutlich labiler als die entsprechenden *cis*-Derivate. Im Zuge einer 1,5-Homodienylwasserstoffwanderung lagern sie sich bereits nach zweistündigem Erhitzen auf 200°C quantitativ in die entsprechenden 1,4-Diene um (12 und 13 aus *trans*-5 bzw. 14 aus *trans*-6).

**Reactions of Cyclopropenes, VII<sup>1)</sup>****Nickel(0)-catalyzed Cotrimerisation of 3,3-Dimethylcyclopropene with Methyl Acrylate**

The cotrimerisation of 3,3-dimethylcyclopropene (1) with methyl acrylate is catalyzed by phosphane- or phosphite-Ni(0) compounds under mild conditions (40–50°C). Depending on the nature of the phosphane or phosphite 1 and methyl acrylate cotrimerise mainly in the ratio 2:1 or 1:2 to give *cis/trans*-5 or *cis/trans*-6 and cyclic *cis/trans*-7. *trans*-5 and *trans*-6 are thermally more labile than the corresponding *cis* compounds. Heating to 200°C for two hours induces their complete rearrangement to 12 and 13 or 14 via 1,5-homodienyl-hydrogen shift.

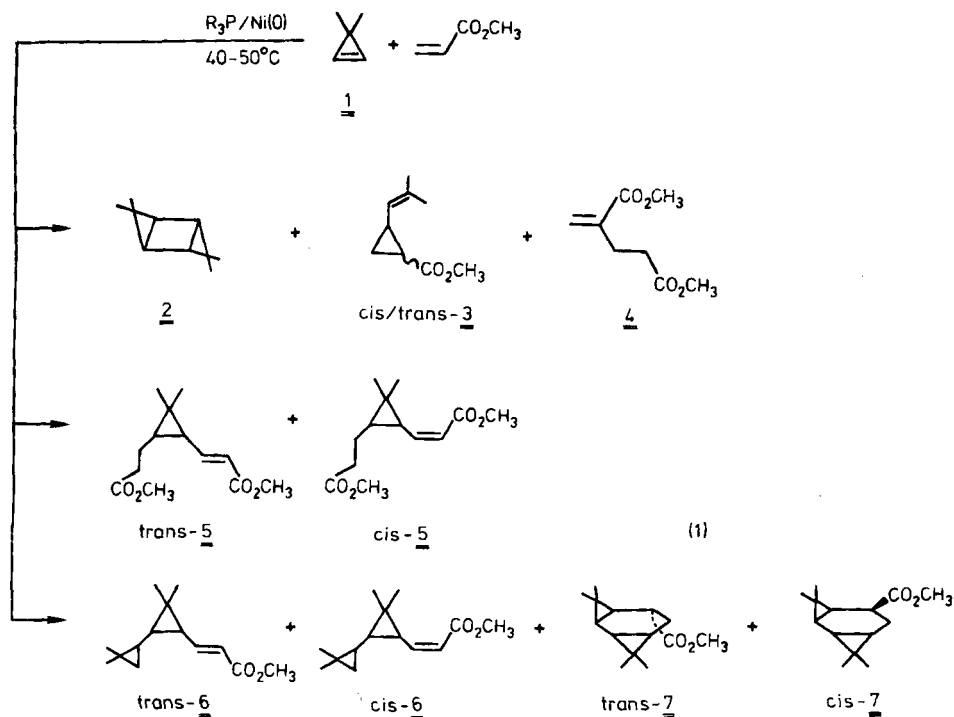
Mit Hilfe von Übergangsmetallkatalysatoren ist es in den letzten Jahren gelungen 3,3-Diorganylcyclopropene in vielfältiger Weise zu cyclooligomerisieren, wobei als Triebkraft dieser Reaktionen die hohe Spannungsenergie der C=C-Doppelbindung ( $SE_{C=C} = 26 \text{ kcal/mol}^{2)}$ ) anzusehen ist. Je nach verwendetem Katalysator sind so Cyclodimere ( $\text{Pd}(0)^{3,4}$ ), Cyclotrimere ( $\text{R}_3\text{P/Pd}(0)^{3,4}$ ), Cyclotetramere ( $\text{Pd}(0)^{3,4}$ ) sowie einige Cocyclotrimere, wie Homocyclopentadienone ( $\text{Ni}(\text{CO})_4^5$ ) und Homotriopone ( $\text{PR}_3/\text{Pd}(0)^6$ ) mit CO oder *trans*-Tricyclo[5.1.0.0<sup>4,6</sup>]octene mit Alkinen ( $\text{Co(I)}^7$ ), meist selektiv und in hohen Ausbeuten dargestellt worden.

Einen anderen Verlauf nahmen die Ni(0)-katalysierten Cocyclodimerisierungen zwischen 3,3-Diorganylcyclopropenen und einigen elektronenarmen Olefinen. Hierbei erfolgten [2 + 1]-Cycloadditionen unter Öffnung des Dreirings zu (Dior-

ganylviny)cyclopropanderivaten<sup>1)</sup>. Für eine analoge Reaktion von 3,3-Diorganylcyclopropenen mit elektronenreicheren Olefinen benötigt man Cu(I)-Katalysatoren<sup>8)</sup>.

Wir haben nun am Beispiel der Reaktion zwischen 3,3-Dimethylcyclopropen (1) und Methylacrylat gefunden, daß man die Ni(0)-katalysierte Codimerisierung in eine Cotrimerisierung umlenken kann, wenn man dem Katalysator ein Triorganylphosphan oder Triorganylphosphit zufügt. Interessanterweise findet an diesem Katalysatortyp keine Dreiringöffnung statt, sondern es erfolgt ausschließlich *cis*-Addition an die gespannte Doppelbindung.

In Gegenwart eines triorganylphosphan- oder triorganylphosphithaltigen Ni(0)-Katalysators reagiert 3,3-Dimethylcyclopropen (1) glatt bei 40–50°C mit Methylacrylat zu Cotrimeren, die ein Mol 1 und zwei Mol Methylacrylat enthalten (*cis/trans*-5) oder aus zwei Mol 1 und ein Mol Methylacrylat bestehen (*cis/trans*-6 und *cis/trans*-7). Während bei dem ersten Typ nur offenkettige Cotrimere als *cis/trans*-Gemisch entstehen, bilden sich beim zweiten Typ sowohl offenkettige als auch cyclische Cotrimere, beide ebenfalls als *cis/trans*-Gemische (siehe Gl. 1).



Cyclodimerisierung zu 2 oder Codimerisierung zu *cis/trans*-3 lassen sich im allgemeinen weitgehend unterdrücken. Auch die besonders durch Trialkylphosphane katalysierte Dimerisierung des Methylacrylats zu 4<sup>9)</sup> findet meist nicht statt, wenn man Trialkylphosphan-Nickel(0)-Katalysatoren im molaren Verhältnis Ni: P = 1:1 einsetzt. Nur bei Verwendung von Trialkylphosphanen mit sperrigen

Alkylgruppen (Cyclohexyl, *tert*-Butyl) tritt sie in nennenswertem Umfang auf, was darauf hindeutet, daß in der Reaktionslösung auch die freien Phosphane vorhanden sind.

Die Ausbeuten an den Cotrimeren 5–7 sind im allgemeinen unabhängig von den verwendeten Phosphanen bzw. Phosphiten. Wie das Beispiel Triisopropylphosphan zeigt, lassen sie sich durch Variation des Nickel/Ligand-Verhältnisses nicht wesentlich beeinflussen (siehe Tab. 1). Nur mit sperrigen Trialkylphosphanen, z. B. (t-Bu)<sub>2</sub>P(i-Pr) oder P(t-Bu)<sub>3</sub>, bilden sich verstärkt das Dimere 2 und das Codimere 3.

Die Zusammensetzung des entstehenden Cotrimeren-Gemischs 5–7 ist dagegen stark von den Organylresten des Phosphans bzw. Phosphits abhängig. Hohe Ausbeuten an *cis/trans*-5 (67–78%) erhält man z. B. mit so unterschiedlichen Liganden wie Triethylphosphan bzw. Dimethylphenylphosphan oder Triphenylphosphit. Die Cotrimere 6 und 7 werden bevorzugt (68–72%) in Anwesenheit von Liganden wie Tricyclohexylphosphan, *tert*-Butyldiisopropylphosphan oder Triisopropylphosphit gebildet (siehe Tab. 1). Alle anderen von uns verwendeten Phosphane oder Phosphite ergeben in Kombination mit Ni(COD)<sub>2</sub> zwar ebenfalls meist hohe Ausbeuten an 5–7, jedoch ist keine besondere Bevorzugung eines bestimmten Typs des Cotrimeren festzustellen (siehe Tab. 2 und 3).

Tab. 1. L-Ni(0)-katalysierte Cotrimierung von 1 mit Methylacrylat: Einfluß des Liganden L auf die Produktverteilung<sup>a)</sup>

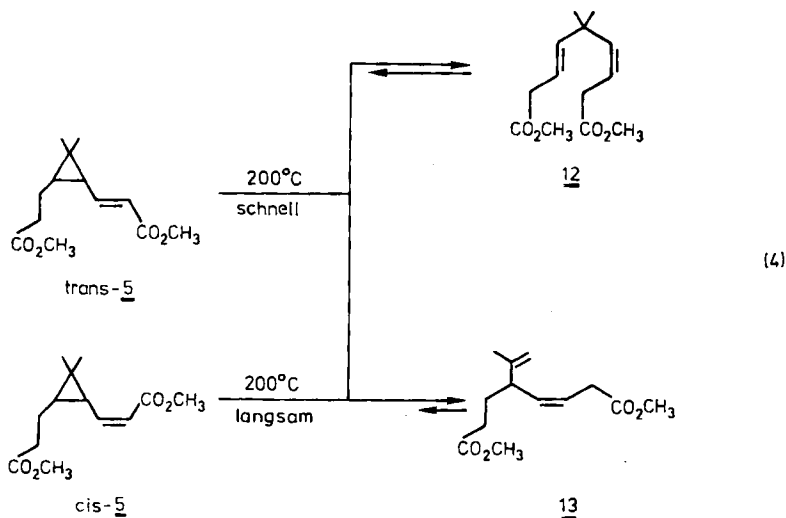
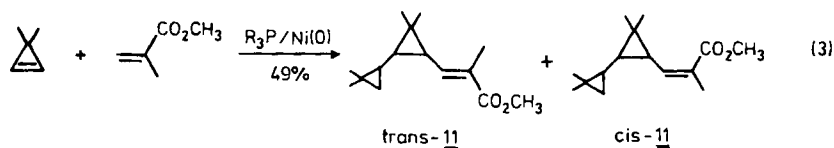
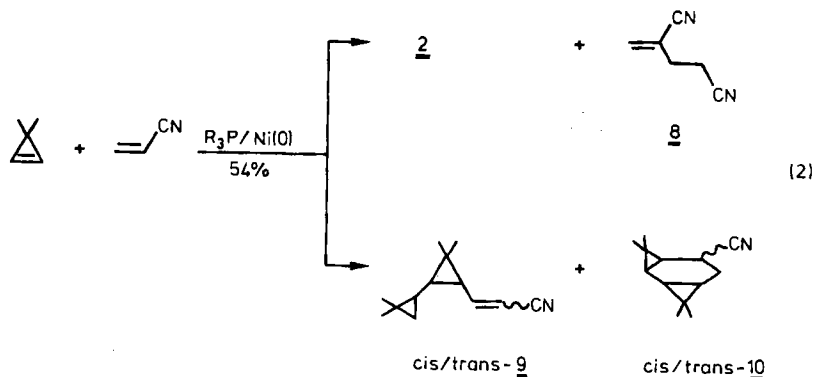
L	$\chi_{\text{Tol}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Theta_{\text{Tol}}$ [°]	Ni: L	Gesamt- ausb. [%]	Produktverteilung [%]		
					5	6	7
PEt <sub>3</sub>	5.6	132	1:1	92	83	11	6
P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ph	9.2	122	1:1	87	86	8	6
P(OPh) <sub>3</sub>	29.2	128	1:1	91	86	3	11
P(i-Pr) <sub>3</sub>	3.1	160	1:1	77	16	65	19
P(i-Pr) <sub>3</sub>	3.1	160	1:3	71	7	65	28
P(i-Pr) <sub>3</sub>	3.1	160	1:6	77	5	65	30
P(c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	0.3	172	1:1	85	14	78	7
P(Oi-Pr) <sub>3</sub>	19.8	130	1:1	88	23	22	55
P(i-Pr) <sub>2</sub> (t-Bu)	2.0	167	1:1	73	4	6	90

<sup>a)</sup> 1 Mol-% Ni(COD)<sub>2</sub> und 1–6 Mol-% Ligand wurden bei 40–50°C mit 1 und Methylacrylat im Molverhältnis 1:2 umgesetzt.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen der Produktverteilung und den elektronischen ( $\chi_{\text{Tol}}$ ) oder den sterischen Eigenschaften ( $\Theta$ )<sup>10)</sup> des Liganden; d. h. die Produktverteilung wird durch ein kompliziertes Wechselspiel beider Eigenschaften bestimmt.

Auch andere Acrylsäurederivate gehen mit 1 diese L-Ni(0)-katalysierte Cotrimierung ein. Allerdings sind die Ausbeuten im allgemeinen wesentlich geringer. Bemerkenswert ist, daß nur noch Cotrimere aus 1 und dem Zweitolefin im Molverhältnis 2:1 gefunden werden. Exemplarisch seien die Ergebnisse mit Acrylonitril

und Methylmethacrylat erwähnt. Während man mit Methylmethacrylat nur die beiden offenkettigen Cotrimeren *cis*- und *trans*-11 findet, bilden sich mit Acrylonitril auch noch die cyclischen Cotrimere *cis*- und *trans*-10 in geringen Mengen. Die Gesamtausbeuten liegen bei ca. 50% (Gl. 2, 3). Daneben entstehen besonders mit Acrylonitril auch noch das Cyclodimere 2 und 2,4-Dicyan-1-buten (8).

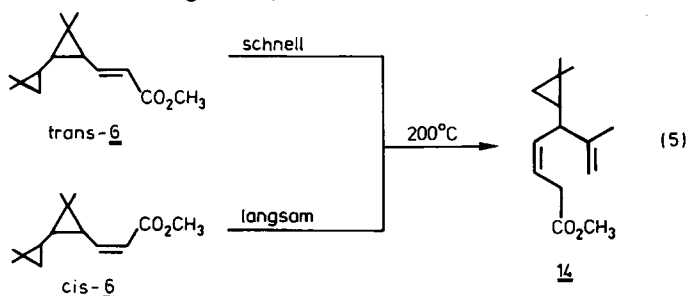


Wegen der reinen *cis*-Konfiguration in Bezug auf den Dreiring sind die hier dargestellten Cotrimere 5, 6, 9 und 11 in idealer Weise für eine thermische 1,5-sigmatrope Wasserstoffverschiebung unter Bildung der entsprechenden 1,4-Hexa-

dienderivate<sup>11)</sup> geeignet. Diese Umlagerung wurde nur mit *cis*- und *trans*-5 bzw. *cis*- und *trans*-6 näher untersucht. Es stellte sich heraus, daß sich die *trans*-Isomeren wesentlich schneller umlagern als die entsprechenden *cis*-Isomeren. Die Geschwindigkeitsunterschiede sind offensichtlich erheblich größer als man auf Grund von Literaturangaben<sup>11a)</sup> vermuten konnte.

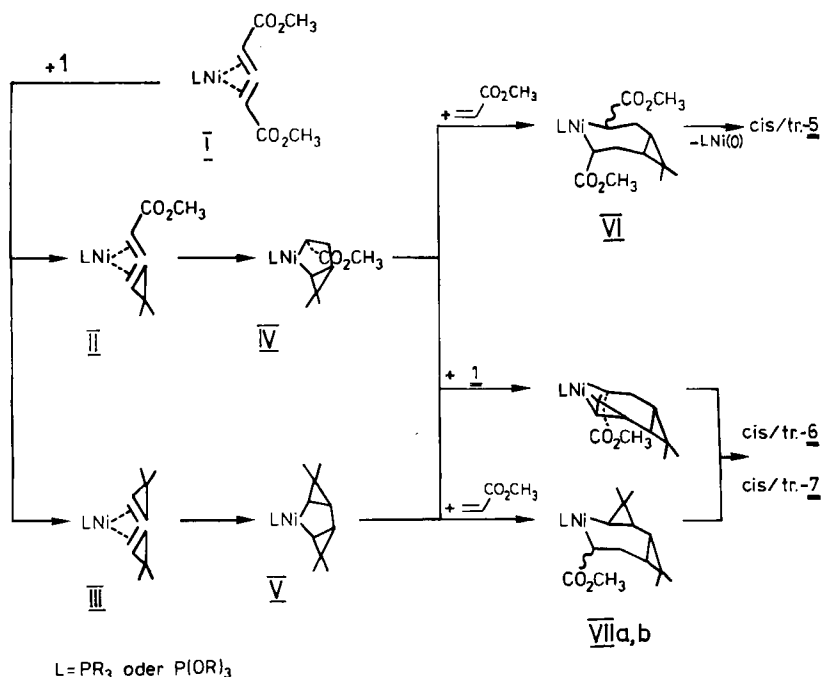
So hat sich beim Erhitzen eines Gemisches von 32% *cis*-5 und 68% *trans*-5 auf 200°C nach zwei Stunden *trans*-5 quantitativ in 27% 12 und 41% 13 umgelagert; *cis*-5 liegt unverändert vor. Die Umlagerung von *cis*-5 ist erst nach 50 Stunden bei 200°C weitgehend beendet (Zusammensetzung des Produktgemisches: 6% *cis*-5; 3% 12; 91% 13). Es ist bemerkenswert, daß das *cis,cis*-Isomere von 12, das nach Lit.<sup>11d)</sup> ebenfalls entstehen sollte, nicht nachgewiesen werden konnte.

Analog erhält man beim Erhitzen von 64% *cis*-6 und 33% *trans*-6 auf 200°C nach 4 Stunden ein Produktgemisch, das 59% *cis*-6 und 38% 14 enthält.



Die Produktverteilung der hier geschilderten Cotrimerisierungen von 1 mit Acrylsäurederivaten wie auch deren Beeinflussung durch Triorganylphosphan- bzw. -phosphit-Liganden am Ni(0)-Katalysator ist am besten mit einem Reaktionsverlauf zu vereinbaren, in dem Nickelacycloalkane als Schlüsselintermediate auftreten (Schema 1). Danach sollte der Nickelkomplex I, der sich sehr leicht aus dem als Ni(0)-Quelle verwendeten Ni(COD)<sub>2</sub> und z. B. Methylacrylat in Anwesenheit eines Phosphans oder Phosphits bildet<sup>12)</sup>, mit dem Edukt 1 über die  $\pi$ -Komplexe II oder III zu den Ligand-Nickelacyclopentanen IV oder V reagieren. Offensichtlich verhindert die Anwesenheit eines phosphorhaltigen Liganden am Ni weitgehend die direkte reduktive Eliminierung z. B. zu 2, stattdessen erfolgt Einschub eines weiteren Eduktes, wobei aus IV VI und VIIa,b und aus V nur VIIa,b entstehen können. Die offenkettigen Produkte *cis/trans*-5 oder *cis/trans*-6 werden daraus durch Wasserstoffübertragung (Kombination von  $\beta$ -H-Eliminierung und reduktiver Eliminierung) gebildet, während *cis/trans*-7 durch direkte reduktive Eliminierung aus VIIa,b entsteht.

In stöchiometrischen Reaktionen ist es gelungen, Nickelkomplexe vom Typ IV und V darzustellen [IV: L = PPh<sub>3</sub><sup>13)</sup>; V: L =  $\alpha,\alpha'$ -Bipyridyl<sup>14)</sup>; Tetramethylethylendiphosphan<sup>15)</sup>; 2 PMe<sub>3</sub><sup>15)</sup> oder 2 PPh<sub>3</sub><sup>16)</sup>]. Von diesen isolierten Nickelkomplexen ist nur der vom Typ IV ein aktiver Katalysator für die Cotrimerisierung. Die Inaktivität der bisher isolierten Nickelacyclopentane vom Typ V schließt nicht die Möglichkeit von Monoligandnickelacyclopentanen dieser Art als Zwischenverbindung aus. Die zur Stabilisierung dieser Nickelacyclopentane verwendeten

Schema 1. Vorschlag zum Verlauf der  $\text{LNi(0)}$ -katalysierten Cotrimerisierung von **1** mit Methylacrylat

Phosphanliganden sind sehr fest an das Metallatom gebunden und verhindern eine Weiterreaktion mit Methylacrylat oder **1**<sup>15)</sup>. Dagegen reagiert das Bipyridyl-derivat vom Typ **V** bereitwillig mit Acrylsäurederivaten, allerdings unter Verdrängung des Kohlenwasserstoffrestes zu **2** und Bildung eines Nickelkomplexes vom Typ **I** ( $\text{L} = \alpha, \alpha'$ -Bipyridyl)<sup>14)</sup>.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. — IR<sup>17)</sup>: Perkin-Elmer 125 und 521. — MS<sup>18)</sup>: Varian CH-5 bei 70 eV. — <sup>1</sup>H-NMR<sup>19)</sup>: Varian HA-100 und Bruker WP 80 bzw. AM 200 FT (interner Standard TMS). — GC: analytisch<sup>20)</sup>: Packert 427; 100 m PPG, 80–180°C, N<sub>2</sub>, FID. — GC: präparativ<sup>21)</sup>: modifiziertes Gerät der Firma Hupe und Busch, Karlsruhe, Säulenmaterial und Bedingungen siehe Experiment. — Elementaranalysen: Firma Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr. — Chemikalien: Methylacrylat, Triphenylphosphan (BASF); Trimethyl-, Triethyl-, Triisopropyl-, Tricyclohexyl-, Tribenzyl-, Dimethylphenyl-, Methylphenylphosphan (Strem Chemicals, Inc.); Tributyl-, Tri-*o*-tolylphosphit (Strem Chemicals, Inc.); Tributylphosphan, Trimethyl-, Triethyl-, Triisopropyl-, Triphenylphosphit (EGA).

Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: 3,3-Dimethylcyclopropen (**1**)<sup>22)</sup>; Ni(COD)<sub>2</sub><sup>23)</sup> (COD = 1,5-Cyclooctadien); *tert*-Butyldiisopropyl-, Di-*tert*-butylisopropyl-, Tri-*tert*-butylphosphan<sup>24)</sup>; Tris(2-phenylphenyl)phosphit (TOPP)<sup>25)</sup>.

*Cotrimersierung von 3,3-Dimethylcyclopropen (1) mit Methylacrylat an triorganylphosphan- oder triorganylphosphithaltigen Nickel(0)-Katalysatoren*

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Ca. 2 mmol  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  und die äquimolare Menge eines Triorganylphosphans oder Triorganylphosphits werden in ca. 400 mmol Methylacrylat gelöst und bei 40°C ca. 200 mmol 1 aus einem auf -78°C gekühlten Tropftrichter in ca. 1 h zugetropft. Hierbei erwärmt sich die Lösung auf maximal 50°C, gleichzeitig vertieft sich ihre Farbe von hellrot nach dunkelrot. Nach weiteren 2 h Rühren ist die Reaktion beendet. Man zieht alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ab (Sdp. bis 100°C/0.001 Torr) und destilliert dann fraktionierend. In der ersten Fraktion (Sdp. bis 30°C/0.001 Torr) befinden sich überschüssiges Methylacrylat, das Cyclodimere 2, das Cyclocodimere 3 sowie 4. Die Cotrimeren 5–7 destillieren anschließend bei 40–100°C/0.001 Torr über. Die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen wird gaschromatographisch bestimmt und daraus die Ausbeute an den verschiedenen Produkten berechnet. Die notwendigen Daten der einzelnen Versuche sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Zur weiteren Reinigung können durch Kolonnendestillation die Cotrimeren 5 von 6, 7 abgetrennt werden. *cis/trans*-5 [Zusammensetzung (GC): 31.9% *cis*-5; 66% *trans*-5; Rest (2.1%) 3 unbekannte Verbindungen]: Sdp. 86–92°C/0.001 Torr; *cis/trans*-6 und -7 [Zusammensetzung (GC): 37.3% *cis*-6; 50.6% *trans*-6; 2.2% *cis*-7; 3.4% *trans*-7; Rest (4.5%) 4 unbekannte Verbindungen]: Sdp. 78–82°C/0.01 Torr.



Zur Charakterisierung wurden die einzelnen Produkte mittels präparativer GC in reiner Form gewonnen: *cis*-5 Reinheit (GC): 97.0%, farblose Flüssigkeit, und *trans*-5 Reinheit:

Tab. 2. Cotrimersierung von 3,3-Dimethylcyclopropen (1) mit Methylacrylat (AME) an Triorganylphosphan/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$ -Katalysatoren<sup>a)</sup>

Nr. $R_3P$	Ansatz						Reaktionsprodukte							
	<u>1</u>	AME	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5<sup>b)</sup></u>	Zusammens. %GC		<u>6+7<sup>b)</sup></u>	Zusammensetzung % GC				
	<u>g</u> <u>mol</u>	<u>g</u> <u>mol</u>	<u>g</u> <u>%</u>	<u>g</u> <u>%</u>	<u>g</u> <u>%</u>	<u>g</u> <u>%</u>	<u>cis-5</u>	<u>trans-5</u>	<u>g</u> <u>%</u>	<u>cis-6</u>	<u>trans-6</u>	<u>cis-7</u>	<u>trans-7</u>	
1 $Me_3P$	13.6 0.2	34.4 0.4	-	-	-	27.5 57	40	60	5.1 23	14.6	42.5	14.5	28.4	
2 $Et_3P$	14.4 0.21	36.2 0.42	0.8 5.5	-	0.7 1.7	38.5 71.4	34.5	65.5	3.8 15.5	17	45	21	17	
3 $(n-Bu)_3P$	10.6 0.156	26.8 0.31	-	0.13 6	-	25.0 67.0	34.0	66.0	4.1 24	15.0	51.0	-	34	
4 $(i-Pr)_3P$	20.4 0.3	54.0 0.63	1.0 5	7.2 15.6	5.0 9.3	8.6 12	47.0	53.0	21.7 65	28.0	49.0	20.0	3.0	
5 $(c-C_6H_{11})_3P$	15.0 0.22	52.5 0.61	0.4 2.6	4.4 19.6	24.7 46	6.7 12.7	35.0	65	17.5 71.6	40.0	53.0	2.0	5.0	
6 $(i-Pr)_2(t-Bu)P$	11.2 0.165	28.4 0.33	-	5.3 21	3.0 10.5	1.2 3.0	34	66	12.9 70.3	1.0	3.0	48.0	48.0	
7 $(i-Pr)(t-Bu)_2P$	16.4 0.24	41.4 0.48	1.7 10	10.0 27	11.7 28	3.1 5.4	45	55	10.8 40.5	11.0	50.0	9.0	30.0	
8 $(t-Bu)_3P$	8.3 0.122	21.0 0.244	2.2 26	1.8 14	2.6 28	0.5 3.4	42	58	3.2 23.8	11.0	44.0	41.0	4.0 11.4g 011g.	
9 $(PhCH_2)_3P$	15.9 0.23	40.3 0.47	-	-	-	26.6 48	32	68	11.5 45	5.0	23.0	57	15	
10 $Me_2PhP$	9.6 0.14	24.2 0.28	-	-	-	25.2 75	46	54	1.9 12	34.0	20.0	26	20.0	
11 $MePh_2P$	6.0 0.088	15.3 0.178	-	-	-	10.6 50	47	53	3.1 32	16.0	21.0	31	32.0	
12 $Ph_3P$	14.4 0.21	36.0 0.42	0.5 3.5	-	4.0 11.0	15.7 45	64	36	8.7 37	7.0	22.0	42	29.0	

<sup>a)</sup>  $\text{R}_3\text{P}:\text{Ni}(\text{COD})_2 = 1:1$ . — <sup>b)</sup> Ausbeute ber. auf eingesetztes 1.

Tab. 3. Cotrimerisierung von 3,3-Dimethylcyclopropen (1) mit Methylacrylat (AME) an Triorganylphosphit/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$ -Katalysatoren<sup>a)</sup>

Nr. (RO) <sub>3</sub> P	Ansatz							Reaktionsprodukte						
	<u>1</u>	AME	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5<sup>b)</sup></u>	Zusammens. GC		<u>6+7<sup>b)</sup></u>	Zusammensetzung % GC				
	g	g	g	g	g	g	cis- <u>5</u>	trans- <u>5</u>	g	cis- <u>6</u>	trans- <u>6</u>	cis- <u>7</u>	trans- <u>7</u>	
	mol	mol	%	%	%	%			%					
1 (MeO) <sub>3</sub> P	13.3 0.196	33.7 0.392	-	-	-	21.1 45	44.0	56.0	9.8 45	20.0	22.0	15.0	43.0	
2 (EtO) <sub>3</sub> P	11.6 0.171	29.4 0.342	-	-	-	21.1 51.5	34.0	66.0	5.1 27.0	8.0	28.0	28.0	36.0	
3 (n-BuO) <sub>3</sub> P	18.0 0.265	45.6 0.53	-	0.22 1.2	-	21.7 34.2	33.5	66.5	15.3 52	18.0	20.0	11.0	51.0	
4 (i-PrO) <sub>3</sub> P	7.4 0.109	18.7 0.217	-	-	-	5.2 20	48.0	52.0	8.2 68	4.0	15.0	20.0	61.0	
5 (PhO) <sub>3</sub> P	13.6 0.2	34.1 0.4	-	-	-	37.6 78.3	49.0	51.0	2.8 12.6	16.0	8.0	25.0	51.0	
6  <sub>3</sub> P	7.1 0.145	18.0 0.21	-	-	-	13.1 37.6	46.0	54.0	8.2 51	4.7	34.3	26.2	34.8	
7  <sub>3</sub> P	12.3 0.181	33.75 0.392	-	-	-	20.7 47.6	35.0	65.0	6.4 31.9	22.5	11.0	22.5	44.0	

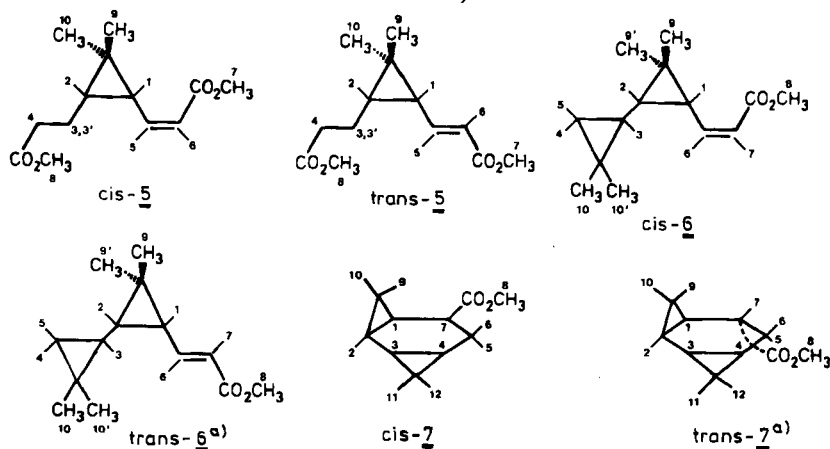
<sup>a)</sup> (RO)<sub>3</sub>P:Ni(COD)<sub>2</sub> = 1:1. — <sup>b)</sup> Ausbeute ber. auf eingesetztes 1.Tab. 4. IR-Spektren der Verbindungen 5–7 [cm<sup>-1</sup>]

Nr.	C=O	C=C	C—O—C
<i>cis</i> -5	1730 1710	1628	1150–1280
<i>trans</i> -5	1730 1710	1630	1100–1280
<i>cis</i> -6	1705	1615	1200
<i>trans</i> -6	1715	1630	1260
<i>cis</i> -7	1735	—	1165
<i>trans</i> -7	1735	—	1165

Tab. 5. Massenspektren der Verbindungen 5–7 (*m/z*)

Nr.	m/z	240(M <sup>+</sup> )	208	197	176	161	148	135	121	107	93	79		
cis- <u>5</u>	Int.	0.5	48	34	62	25	51	35	48	100	98	82		
trans- <u>5</u>	Int.	0.5	44	28	63	26	53	34	46	100	93	81		
Nr.	m/z	222(M <sup>+</sup> )	179	163	147	137	133	115	111	105	93	91	79	43
cis- <u>6</u>	Int.	20	28	19	68	29	34	81	100	53	82	65	53	65
trans- <u>6</u>	Int.	6	49	27	65	20	30	85	100	56	75	60	47	63
cis- <u>7</u>	Int.	3	9	7	13	13	-	25	6	13	10	13	26	100
trans- <u>7</u>	Int.	1	9	8	13	12	3	40	9	20	17	0	35	100



Tab. 6.  $^1\text{H}$ -Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) und Kopplungskonstanten (Hz) von **5**–**7** ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)

	1-H	2-H	3-H	3'-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	9-H	10-H
cis- <b>5</b>	2.68 $J_{12} = 8.5$ $J_{15} = 10.6$	1.11 $J_{23} = 7.5$	1.80 $J_{34} = 7.5$ $J_{33'} = -14.4$	1.70	2.35	5.85 $J_{56} = 11.6$	5.99	3.71 s	3.67 s	1.17 s	1.10 s
trans- <b>5</b>	1.45 $J_{12} = 8.5$ $J_{15} = 11.0$	1.07 $J_{23} = 7.5$	1.84 $J_{33'} = -14.4$ $J_{34} = 7.5$	1.74	2.35	6.75 $J_{56} = 15.3$	5.95	3.71 s	3.67 s	1.13 s	1.13 s
cis- <b>6</b>	2.72 $J_{12} = 8.8$ $J_{16} = 11.0$	0.83 $J_{23} = 8.1$	0.36 $J_{34} = 8.5$ $J_{35} = 5.0$	-	0.52 $J_{45} = -4.0$	0.09	6.17 $J_{67} = 11.6$	5.85 s	3.72 s	1.16; 1.12 s	1.07; 1.05 s
trans- <b>6</b> <sup>a</sup>	1.47 $J_{16} = 10.5$ $J_{12} = 8.5$	0.56 $J_{23} = 8.0$	0.28 $J_{34} = 8$ $J_{35} = 3.5$	-	0.41 $J_{45} = -4.0$	-0.05	6.87 $J_{67} = 15.5$	5.88 s	3.68 s	1.00; 0.94; 0.40 s	1.00; 0.94; 0.40 s
cis- <b>7</b>	0.81 $J_{12} = 8.7$ $J_{17} = 6.7$	0.40 $J_{23} = 0.7$	0.30 $J_{34} = 8.5$	-	0.55 $J_{45} = 7.1$ $J_{46} = 8.6$	0.87 $J_{56} = -13.6$ $J_{57} = 12.6$	2.02 $J_{67} = 4.3$	1.79 s	3.70 s	1.08; 1.06; 0.95; 0.94 s	1.08; 1.06; 0.95; 0.94 s
trans- <b>7</b> <sup>a</sup>	0.79 $J_{12} = 9.5$ $J_{17} = 5.6$	0.79 $J_{23} = 9.3$	1.11 $J_{34} = 9.3$	-	0.56 $J_{45} = 4.5$ $J_{46} = 7.0$	1.62 $J_{56} = -14.7$ $J_{57} = 5.6$	1.98 $J_{67} = 9.2$	2.24 s	3.65 s	1.04; 1.02; 0.97; 0.92 s	1.04; 1.02; 0.97; 0.92 s

<sup>a</sup>)  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; 100 MHz.

95.3%, farblose Flüssigkeit. Trennungsbedingungen: 4 m 20% SE 30 auf Chromosorb P 60–80 Mesh,  $\varnothing$  20 mm; 170°C, 1100 ml/min  $\text{N}_2$ .

cis-**6** Reinheit (GC): 96.4% farblose Kristalle vom Schmp. 53°C; trans-**6** Reinheit: 93.7%, farblose Flüssigkeit. Trennungsbedingungen: 6 m 20% SE 30 auf Chromosorb P 60–80 Mesh,  $\varnothing$  20 mm; 170 C. 650 ml/min  $\text{N}_2$ .

*cis*-7 Reinheit (GC): 95.2%, farblose Flüssigkeit; *trans*-7 Reinheit (GC): 90.6%, farblose Flüssigkeit; Sdp. 44–45°C/0.05 Torr (Spaltrohrkolonnendestillation). Trennbedingungen: 6 m 4% CW 20 M auf Chromosorb P 60–80 Mesh, Ø 12 mm, 160°C, 650 ml/min N<sub>2</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (240.3) Ber. C 64.98 H 8.39

*cis*-5: Gef. C 64.76 H 8.32

*trans*-5: Gef. C 64.44 H 8.36

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (222.3) Ber. C 75.63 H 9.97

*cis*-6: Gef. C 75.54 H 9.87

*trans*-6: Gef. C 75.49 H 9.82

*cis*-7: Gef. C 75.56 H 9.88

*trans*-7: Gef. C 75.43 H 9.79

### Cotrimerisierung von 3,3-Dimethylcyclopropen (1) mit Acrylonitril

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Ca. 1 mmol Ni(COD)<sub>2</sub> und die äquimolare Menge eines Trialkylphosphans werden in 10 ml Toluol gelöst und bei 40°C eine Mischung von ca. 100 mmol 1 und ca. 200 mmol Acrylonitril in 40 min zugetropft. Dabei vertieft sich die Farbe der Reaktionslösung von gelb nach dunkelrot, eine Wärmetönung wird nicht beobachtet. Man rührt weitere 10 h bei 50°C und destilliert anschließend fraktionierend. In der 1. Fraktion (Sdp. bis 30°C/0.1 Torr) befindet sich neben Toluol und wenig überschüssigem Acrylonitril auch 2. Die Cotrimeren 9 und 10 gehen bei 50–70°C/0.001 Torr über. Zurück bleiben 5–8 g zähe, dunkelbraune Masse, die hauptsächlich aus oligomerem Acrylonitril besteht. Die Zusammensetzung der beiden Fraktionen wird gaschromatographisch bestimmt und aus den erhaltenen Werten die in Tab. 7 angegebenen Ausbeuten berechnet.

Tab. 7. Cotrimerisierung von 3,3-Dimethylcyclopropen (1) mit Acrylonitril an Triorganylphosphan/Ni(COD)<sub>2</sub>-Katalysatoren<sup>a)</sup>

Nr.	R <sub>3</sub> P	Ansatz				Reaktionsprodukte				
		<u>1</u>	Acrylonitril	<u>2</u>	<u>8</u>	<u>9+10<sup>b)</sup></u>	Zusammensetzung		% GC	
		<u>g</u> mol	<u>g</u> mol	<u>g</u> %	<u>g</u> %	<u>g</u> %	cis- <u>9</u>	trans- <u>9</u>	cis- <u>10</u>	trans- <u>10?</u>
1	PEt <sub>3</sub>	6.7 0.098	10.4 0.197	0.55 8.2	0.35 3.4	5.0 54	30	58	12	0
2	P(i-Pr) <sub>3</sub>	6.4 0.093	9.9 0.187	1.65 38	1.2 12	3.29 35	40	49	11	0
3	P(i-Pr) <sub>2</sub> t-Bu	6.8 0.1	5.3 0.1	0.68 10	0.2 4	3.15 33	37	47	11	5

<sup>a)</sup> R<sub>3</sub>P:Ni(COD)<sub>2</sub> = 1:1. — <sup>b)</sup> Ausbeute ber. auf eingesetztes 1.

Zur Charakterisierung von *cis*-, *trans*-9 und *trans*-10 werden diese mittels präparativer GC abgetrennt [Bedingungen: 6 m 20% OV 101 auf Chromosorb P 60–80 Mesh, Ø 12 mm; 160°C, 500 ml/min N<sub>2</sub>].

Vom vermutlichen *trans*-10 konnte nur ein Massenspektrum der reinen Verbindung (GC/MS) erhalten werden. MS: *m/z* = 189 (M<sup>+</sup>, Int. 13%); 174 (37); 146 (78); 145 (81); 132 (33); 119 (100); 118 (24); 105 (100); 91 (48); 41 (91).

*cis*-9: Reinheit (GC): 97.1%. — MS: *m/z* = 189 (M<sup>+</sup>, Int. 4%); 174 (32); 146 (56); 132 (50); 118 (20); 118 (36); 105 (29); 91 (41); 41 (100). — <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.39 (t, *J* = 11 Hz, 1H); 5.26 (d, *J* = 11 Hz, 1H); 1.81 (dd, *J* = 11 u. 8.5 Hz, 1H); [1.10 (s); 1.13 (s); 1.05 (s); 1.02 (s); 12H]; 0.91 (dd, *J* = 8.5 u. 7 Hz; 1H); 0.53 (m, *J* = 7.5 u. 3 Hz, 1H); 0.36 (m, *J* = 7.5 u. 5 Hz, 1H); 0.05 (m, *J* = 7.5, 7.0, 5 u. 3 Hz; 1H).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N (189.3) Ber. C 82.48 H 10.12 Gef. C 82.41 H 10.01

*trans*-9: Reinheit (GC): 87.3%; Rest vermutlich *trans*-10. — MS (aus GC/MS-Kopplung):  $M^+ = 189$ . —  $^1\text{H-NMR}$  des *trans*-9-Anteils (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.62$  (dd,  $J = 16.5$  u. 10.5 Hz, 1H); 5.35 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1H); 1.42 (dd,  $J = 10.5$  u. 8.5 Hz, 1H); [1.10 (s); 1.08 (s), 6H]; 1.03 (s, 6H); 0.83 (dd,  $J = 8.5$  u. 7.5 Hz, 1H); [0.56 (m,  $J = 7.5$  u. 3 Hz); 0.37 (m,  $J = 7.5$  u. 5 Hz) 2H]; 0.04 (m,  $J = 7.5$ , 5 u. 3 Hz, 1H).

*cis*-10: Reinheit (GC): 78.5%; Rest 10.2% *trans*-9 und 11.3% vermutlich *trans*-10. — MS (aus GC/MS-Kopplung):  $M^+ = 189$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (des *cis*-10-Anteils):  $\delta = 3.10$  (m,  $J = 8.7$  u. 6 Hz, 1H); 2.08 (m,  $J =$  u. a.  $-14.5$  u. 6 Hz, 1H); 1.57 (m,  $J =$  u. a.  $-14.5$  u. 8 Hz, 1H); 1.26 (s, 3H); [1.08 (s), 1.03 (s), 6H]; 0.93 (s, 3H); 0.64 (m, 4H).

*Cotrimerisierung von 3,3-Dimethylcyclopropen (1) mit Methylmethacrylat*: Zu einer Lösung von 0.42 g (1.53 mmol)  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  und 0.24 g (1.53 mmol) Triisopropylphosphan in 27.6 g (276 mmol) Methylmethacrylat (Methyl-2-methylacrylat) werden in 1 h bei 40°C 9.4 g (138 mmol) **1** getropft. Hierbei steigt die Temp. auf max. 47°C, gleichzeitig verändert sich die Farbe der Reaktionslösung von orange nach dunkelrot. Nach 2 h Nachreaktion bei 40°C werden alle flüchtigen Bestandteile bis Sdp. 80°C/0.001 Torr abdestilliert; 5 g zäher Rückstand. Anschließend fraktionierende Destillation liefert nach 21.8 g farbloser Flüssigkeit vom Sdp. bis 40°C/0.01 Torr mit (GC) 91% Methylmethacrylat und 3.7% **2** [0.80 g (8.5%)], Rest (5.3%) 4 unbekannte Peaks, 8.9 g 89proz. (GC) *cis/trans*-**11** vom Sdp. 60–80°C/0.001 Torr [7.9 g (48.5%); Zusammensetzung: 53% *cis*-**11** und 47% *trans*-**11**]; Rest (11%) 5 unbekannte Peaks.

Zur Charakterisierung wurden *cis*- und *trans*-**11** mittels präparativer GC getrennt (Bedingungen: 9 m 10% XE-60 auf Chromosorb P 60–80 Mesh,  $\varnothing$  10 mm; 170°C, 490 ml/min  $\text{N}_2$ ).

*cis*-**11**: Reinheit (GC): 96%. — MS:  $m/z = 236$  ( $M^+$ ; Int. 3%); 193 (28), 161 (31), 139 (50), 112 (80); 41 (100). — IR: 1710 (C=O); 1628  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.93$  (d mit Feinaufspaltung,  $J = 10$  Hz, 1H); 3.44 (s, 3H); 2.63 (dd,  $J = 10$  und 8.5 Hz, 1H), 1.93 (d,  $J = 1.5$  Hz, 3H); [1.05 (s), 1.01 (s), 1.00 (s), 0.97 (s), 12H]; 0.5–0.06 (m, 4H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (236.4) Ber. C 76.23 H 10.24 Gef. C 75.96 H 10.12

*trans*-**11**: Reinheit (GC): 93%. — MS:  $m/z = 236$  ( $M^+$ ; Int. 8%); 193 (11); 161 (22); 139 (35); 112 (100); 41 (93). — IR: 1705 (C=O); 1630  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.00$  (d mit Feinaufspaltung,  $J = 9.5$  Hz, 1H); 3.45 (s, 3H); 1.96 (d,  $J = 1.5$  Hz; 3H); 1.36 (dd,  $J = 9.5$  u. 8 Hz; 1H); [1.01 (s), 0.97 (s), 0.88 (s), 12H]; [0.58 (m) u. 0.50 (m), 3H]; 0.05 (m, 1H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (236.4) Ber. C 76.23 H 10.24 Gef. C 76.12 H 10.06

#### Isomerisierung der Cotrimeren **5** und **6** in der Hitze

##### 1. *cis*-**5** und *trans*-**5**

a) 4 ml eines Gemisches von 32.4% *cis*-**5** und 67.6% *trans*-**5** (GC) werden auf 200°C erhitzt. Die Veränderung der Zusammensetzung wird gaschromatographisch verfolgt:

	<i>cis</i> - <b>5</b>	<i>trans</i> - <b>5</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
nach 1 h:	32.4%	9.1%	25.3%	24.1%
nach 3 h:	32.4%	—	26.4%	41.2%
nach 15 h:	28.9%	—	10.7%	60.4%
nach 50 h:	5.6%	—	3.4%	91.0%

b) Nach 2 h Erhitzen von 32.4% *cis*-5 und 67.6% *trans*-5 auf 300°C ist vollständige Isomerisierung eingetreten; Zusammensetzung (GC): 3.1% 12; 80.5% 13 und zwei unbekannte Verbindungen (9.5% u. 7.5%).

2. *cis*-6 und *trans*-6: 6 ml eines Gemisches von 64.6% *cis*-6, 32.6% *trans*-6, 1.4% *cis*-7 und 1.4% *trans*-7 werden auf 200°C erhitzt; Zusammensetzung nach 4 h (GC): 59.0 *cis*-6; 1.4% *cis*-7; 1.4% *trans*-7 und 38.2% 14.

Charakterisierung von 12, 13 und 14 nach Abtrennung durch präp. GC (Bedingungen: 10 m 10% OV 101 auf Chromosorb P 60–80 Mesh, Ø 10 mm; 180°C, 280 ml/min N<sub>2</sub>).

12: Reinheit (GC) = 92.3%; Rest 7.7% 13. — MS:  $m/z$  = 240 (M<sup>+</sup>, Int. 1%); 208 (13); 176 (25); 165 (16); 148 (37); 121 (26); 107 (100); 91 (51). — IR: 1740 (C=O), 1647 cm<sup>-1</sup> (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 5.57 (tdd,  $J$  = 11.6 (*cis*), 7.2, -1.8 Hz, 1H); 5.50 (m, 2H); 5.35 (dt,  $J$  = 7.2, -1.8 Hz, 1H); [3.35 (s) u. 3.36 (s), 6H]; 3.09 (dd,  $J$  = 7.2, -1.8 Hz, 2H); 2.82 (m (Σ dd,  $J$  = 5.6 Hz) 2H); 0.99 (s, 6H).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (240.3) Ber. C 64.98 H 8.39 Gef. C 64.77 H 8.37

13: Reinheit (GC) = 91.5%; Rest 8.5% 12. — MS:  $m/z$  = 240 (M<sup>+</sup>, Int. ca. 1%); 208 (25); 176 (30); 148 (46); 121 (20); 107 (63); 93 (100); 91 (43). — IR: 1730–1750 (C=O); 1640 cm<sup>-1</sup> (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 5.68 (m,  $J$  = 11.0, 7.0 u. 1.5 Hz, 1H); 5.28 (Erscheinungsbild eines t mit Feinaufspaltung;  $J$  = 11.0, 9.5 u. 1.5 Hz, 1H); 4.72 (m, 2H); [3.44 (s), 3.42 (s), 6H]; [3.0 (dd,  $J$  = 7.0 u. 1.5 Hz); 2.92 (m), 3H]; 2.16 (d,  $J$  = 7 Hz, 2H); [1.75 (q mit Feinaufspaltung,  $J$  = 7 Hz, 2H); 1.57 (m,  $J$  = 1.5 Hz, 3H)].

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (240.3) Ber. C 64.98 H 8.39 Gef. C 64.95 H 8.35

14: Reinheit (GC) = 98.6%. — MS:  $m/z$  = 222 (M<sup>+</sup>, Int. 1%); 179 (10); 166 (12), 147 (11); 133 (13); 119 (25); 107 (56); 93 (95); 74 (100). — IR: 1720–1750 (C=O); 1640 cm<sup>-1</sup> (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = [5.86 (m), 5.50 (m),  $J$  = 10.5, 9.7, 7.0, 2.0 Hz, 2H]; [4.90 (m), 4.82 (m), 2H]; 3.42 (s, 3H); 3.0 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 2H); 2.53 (t mit Feinstruktur,  $J$  = 9.5 Hz, 1H); 1.69 (s mit Feinstruktur, 3H); [1.05 (s), 1.02 (s), 6H]; [0.61 (m,  $J$  = 8.5, 9.5 u. 5 Hz), 0.32 (m,  $J$  = 8.5, 4.0 Hz), 2H]; -0.02 (m,  $J$  = 5.0, 4.0 Hz, 1H).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (222.3) Ber. C 75.63 H 9.97 Gef. C 75.51 H 9.89

#### CAS-Registry-Nummern

2: 58987-01-2 / *cis*-3: 54275-70-6 / *trans*-3: 38996-79-1 / 4: 5621-44-3 / *trans*-5: 103667-07-8 / *cis*-5: 103667-08-9 / 6: 75349-97-2 / *trans*-7: 75419-14-6 / *cis*-7: 103667-09-0 / 8: 1572-52-7 / *cis*-9: 103620-06-0 / *trans*-9: 103620-07-1 / *cis*-10: 103620-08-2 / *trans*-10: 103667-10-3 / 11: 103620-09-3 / 12: 103620-11-7 / 13: 103620-12-8 / 14: 103620-10-6 / Ni(COD)<sub>2</sub>: 1295-35-8 / Me<sub>3</sub>P: 594-09-2 / Et<sub>3</sub>P: 554-70-1 / (*n*-Bu)<sub>3</sub>P: 998-40-3 / (*i*-Pr)<sub>3</sub>P: 6476-36-4 / (*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>P: 2622-14-2 / (*i*-Pr)<sub>2</sub>(*t*-Bu)<sub>3</sub>P: 51567-05-6 / (*i*-Pr)(*t*-Bu)<sub>2</sub>P: 25032-49-9 / (*t*-Bu)<sub>3</sub>P: 13716-12-6 / (PhCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P: 7650-89-7 / Me<sub>2</sub>PhP: 672-66-2 / MePh<sub>2</sub>P: 1486-28-8 / Ph<sub>3</sub>P: 603-35-0 / (MeO)<sub>3</sub>P: 121-45-9 / (EtO)<sub>3</sub>P: 122-52-1 / (*n*-BuO)<sub>3</sub>P: 102-85-2 / (*i*-PrO)<sub>3</sub>P: 116-17-6 / (PhO)<sub>3</sub>P: 101-02-0 / (2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>P: 2622-08-4 / (2-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>P: 2752-19-4

<sup>1)</sup> VI. Mitteilung: P. Binger, J. McMeeking und H. Schäfer, Chem. Ber. 117, 1551 (1984).

<sup>2)</sup> P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. 92, 2377 (1970).

<sup>3)</sup> P. Binger, J. McMeeking und U. Schuchardt, Chem. Ber. 113, 2372 (1980).

<sup>4)</sup> P. Binger und U. Schuchardt, Chem. Ber. 114, 1649 (1981).

<sup>5)</sup> P. Binger und A. Brinkmann, Chem. Ber. 111, 2689 (1978).

<sup>6)</sup> P. Binger und U. Schuchardt, Angew. Chem. 87, 715 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 706 (1975).

<sup>7)</sup> P. Binger, unveröffentlicht.

- <sup>8)</sup> Yu. V. Tomilov, V. G. Bordakov, N. M. Tsvetkova, I. E. Dolgii und O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1982**, 2413; Engl. Transl. **31**, 2129 (1982).
- <sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> L. Horner, W. Jurgeleit und K. Klüpfel, *Liebigs Ann. Chem.* **591**, 108 (1955). — <sup>9b)</sup> J. D. McClure, *J. Org. Chem.* **35**, 3045 (1970).
- <sup>10)</sup> C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **77**, 313 (1977).
- <sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> R. J. Ellis und H. M. Frey, *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 221. — <sup>11b)</sup> W. R. Roth und J. König, *Liebigs Ann. Chem.* **688**, 28 (1965). — <sup>11c)</sup> M. J. Jorgenson und A. F. Thacher, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4651. — <sup>11d)</sup> H. M. Frey und R. K. Solly, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 996.
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> G. N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5310 (1959). — <sup>12b)</sup> J. Ishizu, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2646 (1978).
- <sup>13)</sup> H. M. Büch, P. Binger, R. Benn und A. Rufinska, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- <sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> P. Binger, M. J. Doyle, J. McMeeking, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **135**, 405 (1977). — <sup>14b)</sup> P. Binger und M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **162**, 195 (1978).
- <sup>15)</sup> H. M. Büch, Dissertation, Universität Kaiserslautern 1982.
- <sup>16)</sup> T. A. Peganova, P. V. Petrovski, L. S. Isaeva, D. N. Kravtsov, D. B. Furman, A. V. Kudryashev, A. O. Ivanov, S. V. Zotova und O. V. Bragin, *J. Organomet. Chem.* **282**, 283 (1985).
- <sup>17)</sup> K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- <sup>18)</sup> D. Henneberg, H. Damen, W. Joppek und W. Schmöllner, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- <sup>19)</sup> R. Benn und G. Schroth, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- <sup>20)</sup> G. Schomburg und F. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- <sup>21)</sup> G. Schomburg und H. Kötter, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- <sup>22)</sup> P. Binger, *Synthesis* **1974**, 190.
- <sup>23)</sup> B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **699**, 1 (1968).
- <sup>24)</sup> H. Hoffmann und P. Schellenbeck, *Chem. Ber.* **100**, 692 (1967).
- <sup>25)</sup> P. W. N. M. Leeuwen und C. F. Roobeck, *Tetrahedron* **37**, 1973 (1981).

[99/86]