

GERHARD N. SCHRAUZER und PETER GLOCKNER

Über die katalytische Anlagerung von Olefinen und Alkinen an Norbornadien mit Ni⁰-Verbindungen und einem neuen Ni^{II}-Komplex

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 25. März 1964)

Die „Homo-Diels-Alder“-Addition von Acrylnitril an Norbornadien läßt sich sowohl durch Ni⁰-Komplexe und Kobaltcarbonyl als auch durch die neue Verbindung Ni(CN)₂·2P(C₆H₅)₃ katalysieren. Auf Grund von Unterschieden muß geschlossen werden, daß die gleiche Reaktion sowohl durch Ni⁰- als auch durch Ni^{II}-Komplexfragmente katalysiert werden kann. Die Reaktion konnte auch auf Crotonitril, Methacrylnitril und Maleinsäureester ausgedehnt werden, besitzt jedoch einen relativ engen Anwendungsbereich. Mit Acetylendicarbonsäureester entsteht der Ester der Tetracyclo[3.2.1.1³⁻⁸.0²⁻⁴]nonen-(6)-dicarbon-säure-(6.7) (III). Mit Diphenylacetylen bildet sich dagegen 7.8-Diphenyl-tricyclo[4.2.1²⁻⁵.0]nonadien-(3.7) (IV). Norbornadien reagiert unter der katalytischen Wirkung von Nickelkomplexen mit zwei Acetylenmolekülen unter Bildung von Tetracyclo[4.3.1.1⁸⁻¹⁰.0⁷⁻⁹]undecadien-(2.4) (V).

Vor kurzem beschrieben wir die durch Bis(acrylnitril)-nickel¹⁾ und andere Nickel(0)-Komplexe katalysierte Anlagerung von Acrylnitril und Acrylester an Norbornadien (Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5)), bei der Derivate des Tetracyclo[3.2.1.1³⁻⁸.0²⁻⁴]nonan entstehen²⁾. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Versuche, diese Reaktion auf andere Katalysatoren, Olefine und Alkine zu übertragen. Obwohl wir uns erhofften, auf diese Weise bisher schwer zugängliche Homo-Diels-Alder-Addukte des Norbornadiens bequem in präparativen Mengen zu erhalten, verfolgten wir auch noch das Ziel, durch diese Untersuchungen weitere Einblicke in die Wirkungsweise von Übergangsmetallkatalysatoren zu gewinnen.

A. Variation der Katalysatoren bei der Reaktion von Norbornadien mit Acrylnitril

1. *Nickel(0)-Komplexe:* Die nicht-katalysierte Addition von Acrylnitril an Norbornadien findet erst bei 180° in geringem Maße statt³⁾. In Gegenwart von Bis(acrylnitril)-nickel kann die gleiche Umsetzung bereits bei 60–80° mit hohen Ausbeuten durchgeführt werden²⁾. An Stelle von Bis(acrylnitril)-nickel kann man auch direkt Nickelcarbonyl oder dessen Phosphin-Derivate (REPE-Katalysatoren) verwenden. Auch das reaktive Bis(cyclooctadien)-nickel(0)⁴⁾ ist, wie wir fanden, wirksam. Da alle diese Komplexe jedoch mit Acrylnitril leicht unter Ligandenaustausch reagieren⁵⁾, sind Nickel(0)-acrylnitril-Komplexe als die eigentlich wirksamen Katalysatoren

1) G. N. SCHRAUZER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5310 [1959].

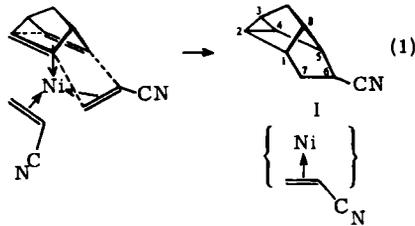
2) G. N. SCHRAUZER und S. EICHLER, Chem. Ber. **95**, 2764 [1962].

3) H. K. HALL, J. org. Chemistry **25**, 42 [1960].

4) G. WILKE und Mitarbb., Angew. Chem. **75**, 10 [1963], Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 105 [1963].

5) Vgl. G. N. SCHRAUZER in „Advances in Organometallic Chemistry“, Band II, Edited by F. G. A. STONE, Academic Press, New York, N. Y. erscheint 1964/5.

anzusprechen. Den Reaktionsverlauf hat man sich so vorzustellen, daß die Bildung des Reaktionsproduktes (I) innerhalb von π -Komplexen, etwa gemäß Gl. (1) erfolgt:



Bei dieser Reaktion wird die Reaktionskette durch die Resolvatisierung des Nickelatoms durch Acrylnitril und Norbornadien aufrechterhalten. Sobald kein überschüssiges Acrylnitril mehr vorhanden ist, tritt nur noch die Dimerisation des Norbornadiens ein.

2. *Andere Katalysatoren:* Außer dem Nickelcarbonyl weist nur noch das Dikobaltoctacarbonyl eine allerdings nur geringe Aktivität auf. Unter Bedingungen, bei denen Ni^0 -Katalysatoren 85–95% an Addukt liefern, bilden sich nur noch 13%. Die Ausbeute steigt auf 28%, wenn man die Reaktion in Gegenwart von Triphenylphosphin (im Molverhältnis 1 : 2 zum Katalysator) durchführt, das, wie bereits mehrfach festgestellt wurde^{6,7,4)}, auf katalytisch aktive Komplexfragmente einen stabilisierenden Einfluß ausübt.

Carbonyle wie $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$, sind inaktiv, wofür in erster Linie deren im Vergleich zum Nickel- und Kobaltcarbonyl höhere thermodynamische Stabilität⁸⁾ und die damit verbundene geringere Neigung, Liganden reversibel auszutauschen⁹⁾, verantwortlich sind. Während $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ markiertes CO rasch einbauen, verhalten sich die übrigen Metallcarbonyle weitgehend inert⁹⁾. Es gelingt zwar, das Kohlenoxid in fast allen Fällen durch andere Liganden zu ersetzen, doch sind die dabei entstehenden Komplexe häufig so stabil, daß sie nicht mehr weiterreagieren. So setzt sich z. B. Norbornadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ¹⁰⁾ selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 130° im Bombenrohr nicht mit Acrylnitril um, sondern man gewinnt die Ausgangsubstanzen zurück.

Als nicht wirksam erwiesen sich auch Kupferpulver, Cu^I - und Cu^{II} -Verbindungen, Nickelhalogenide, Palladiumchlorid, eine größere Anzahl von Ni^{II} -Chelaten und Koordinationsverbindungen anderer Übergangsmetalle, wie z. B. Komplexe des Acetylacetons und *o*-Salicylaldehyds.

Demnach scheint sich die katalytische Aktivität im wesentlichen auf Nickel(0)-Komplexe zu beschränken, wenn man von der geringeren Aktivität des Kobaltcarbonyls absieht. Im Bis(triphenylphosphin)-dicyano-nickel(II) konnten wir jedoch auch einen bemerkenswert aktiven Ni^{II} -Katalysator auffinden.

6) G. N. SCHRAUZER, Chem. Ber. **94**, 1403 [1961].

7) G. N. SCHRAUZER, Angew. Chem. **76**, 28 [1964], Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 185 [1964].

8) F. A. COTTON, A. K. FISCHER und G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. **81**, 800 [1959].

9) F. BASOLO und A. WOJCIK, J. Amer. chem. Soc. **83**, 520 [1961].

10) R. BURTON, M. L. H. GREEN, L. PRATT und G. WILKINSON, Chem. and Ind. **1958**, 1592; R. PETTIT, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1266 [1959].

3. *Bis(triphenylphosphin)-dicyano-nickel(II) als Katalysator*: Setzt man wasserfreies Nickelcyanid in absolutem Äthanol mit überschüssigem Triphenylphosphin um, so bildet sich nach längerem Kochen gelbes, wohldefiniertes $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, das von uns im Rahmen der Untersuchungen über die Cyclooctatetraen-Synthese⁷⁾ nach W. REPPE erstmals erhalten wurde. Dieser Komplex ist ein vorzüglicher Katalysator der Trimerisierung von Acetylen zu Benzol, der Heptatriennitril-Synthese aus Acetylen und Acrylnitril¹¹⁾, und der Anlagerung von Acrylnitril und anderen Vinylverbindungen an Norbornadien, um nur einige Reaktionen zu nennen. Der Katalysator entfaltet seine Aktivität unter den gleichen Bedingungen wie das bekannte $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ¹²⁾, hat jedoch den Vorzug der Luftbeständigkeit und gefahrloseren Herstellung. Die Verbindung verdankt ihre Wirksamkeit im wesentlichen der Tatsache, daß das Triphenylphosphin nur außerordentlich locker gebunden ist. Es genügt z. B. längeres Rückflußkochen einer Suspension in Benzol, um es vollständig wieder abzuspalten.

Nickelcyanid bildet mit dem etwas stärker basischen Diphenyläthylphosphin eine analoge Verbindung mit etwas geringerer katalytischer Aktivität. Mit Tri-*n*-butylphosphin konnte eine bemerkenswert stabile Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 3\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ erhalten werden, die auch in unpolaren Lösungsmitteln leicht löslich, aber kaum katalytisch aktiv ist. Desgleichen erwiesen sich als überhaupt nicht oder nur wenig wirksam die im Versuchsteil beschriebenen Koordinationsverbindungen des Nickelcyanids mit Pyridin, α, α' -Bipyridyl und *o*-Phenanthrolin sowie mit Piperidin.

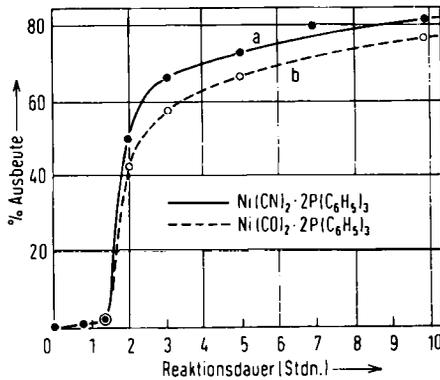
B. Vergleichende Untersuchungen an den Katalysatoren $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Die Tatsache, daß eine Ni^{II}-Verbindung ähnliche katalytische Eigenschaften wie ein Ni⁰-Komplex aufweist, legt die Vermutung nahe, daß unter den Reaktionsbedingungen eine Reduktion bzw. Oxydation des Nickels erfolgt. In diesem Falle dürften zwischen beiden Katalysatoren keine wesentlichen Unterschiede in der Wirkungsweise bestehen. Wir verglichen daher die durch beide Komplexe katalysierte Anlagerung von Acrylnitril an Norbornadien. In Abbild. 1 ist die Menge an Addukt als Funktion der Zeit aufgetragen. Bei beiden Katalysatoren kommt die Reaktion nicht unmittelbar in Gang; während der etwa 50 Min. andauernden Induktionsperiode muß demnach erst eine hinreichend große Menge katalytisch aktiver Komplexfragmente gebildet werden. Danach erst setzt die eigentliche Adduktbildung ein; in kurzer Zeit entstehen 60—70% der Gesamtausbeute. Die Reaktion kommt schließlich langsam zum Stillstand. Der Ni⁰-Komplex weist eine etwas geringere Aktivität als das $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ auf. Beide Katalysatoren verlieren ihre Aktivität, sobald die Hauptmenge an Addukt gebildet ist. Fügt man zu beinahe ausreagierten Lösungen neue Acrylnitril-Norbornadien-Mischung zu, so findet keine weitere Reaktion mehr statt. Während der Umsetzung fallen bei beiden Katalysatoren jeweils unlösliche

¹¹⁾ T. L. CAIRNS, V. A. ENGELHARDT, H. L. J. JACKSON, G. H. KALB und J. C. SAUER, J. Amer. chem. Soc. 74, 5636 [1952].

¹²⁾ Vgl. z. B. W. REPPE, „Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds“, Springer-Verlag, Heidelberg 1949.

Niederschläge an, die im einen Fall im wesentlichen aus Nickelcyanid, im anderen aus metallischem Nickel bestehen und keine katalytische Aktivität besitzen.



Abbild. 1. Bildung von 6-Cyan-tetracyclo[3.2.1.1.3.8.0.2.4]nonan (I) als Funktion der Zeit mit $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (a) und $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (b) als Katalysatoren. Es wurden jeweils 1 mmol der Katalysatoren mit 3.0 g Norbornadien (33 mmol) und 6.0 g Acrylnitril (114 mmol) bei 120° Badtemperatur umgesetzt

Führt man die Reaktion in Gegenwart von Bis-diphenylphosphino-äthan (im Molverh. 1 : 1 zu den Katalysatoren) durch, so beobachtet man den ersten wesentlichen Unterschied zwischen den beiden Katalysatoren. Die Reaktion mit $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ läuft praktisch unvermindert weiter, die durch $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ katalysierte wird fast vollständig gehemmt. Der Zusatz des chelatisierenden Diphosphins zu einer bereits reagierenden, durch $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ katalysierten Lösung stoppt die Reaktion sofort, wogegen dies beim Ni^0 -Katalysator ohne Wirkung bleibt.

Auch polare Verdünnungsmittel haben auf beide Katalysatoren verschieden starke Wirkungen, und zwar wird der Ni^{II} -Katalysator stärker gehemmt (vergl. Tab. 1).

Tab. 1. Wirkung von Verdünnungsmitteln auf die Ausbeute (in %, bez. auf eingesetztes Norbornadien) an Acrylnitril-Norbornadien-Addukt I bei Ansätzen von jeweils 3.0 g Norbornadien und 6.0 g Acrylnitril bei 120° Badtemperatur. Reaktionsdauer 15 Stdn.

Katalysator	ohne Lösungsmittel	Benzol	CH_3CN	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Pyridin		
		10 ccm	10 ccm	10 ccm	0.1	1.0	10 ccm
$\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	90	23	10	7	10	0.6	0
$\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	83	20	20	17	25	2	0
ohne		-- in allen Fällen nur Spuren --					

Vielleicht der entscheidendste Unterschied zwischen den beiden Katalysatoren liegt in der verschiedenen Empfindlichkeit gegen Sauerstoff. Bei gleichzeitigem Hindurchleiten von Sauerstoff sinkt die Adduktausbeute in der durch $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ katalysierten Reaktion auf Null ab, bleibt aber im anderen Fall praktisch unverändert. Aus diesen Befunden folgt eindeutig, daß die Reaktion an zwei verschiedenen katalytisch aktiven Komplexfragmenten ablaufen muß. Die Sauerstoffempfindlichkeit und

der geringe Einfluß polarer und chelatisierender Inhibitoren deuten darauf hin, daß der REPPE-Katalysator in aktive Fragmente mit nullwertigem Nickel zerfällt, während die beim Ni(CN)₂·2P(C₆H₅)₃ beobachteten entgegengesetzten Effekte zeigen, daß die katalytisch aktiven Komplexfragmente Ni^{II} enthalten müssen. Beim Ni(CN)₂·2P(C₆H₅)₃ dürfte es sich um ein koordinativ ungesättigtes Nickelcyanid-Monotriphenylphosphin handeln, nicht aber um monomeres Nickelcyanid, da mit Acetylen Benzol und nicht wie mit Ni(CN)₂ als Katalysator Cyclooctatetraen entsteht⁷⁾.

Auf die Tatsache, daß Ni⁰- und Ni^{II}-Komplexe oft die gleiche Reaktion zu katalysieren vermögen, haben wir schon mehrfach hingewiesen¹³⁾. So bildet sich Cyclooctatetraen sowohl an Ni^{II}- als auch an bestimmten Ni⁰-Komplexen, wobei die Ausbeuten im letzteren Fall jedoch nur stöchiometrisch sind. Ebenso kann man die Trimerisierung des Acetylens zu Benzol sowohl an Ni⁰- als auch an Ni^{II}-Verbindungen durchführen; ähnliches gilt auch für die Heptatriennitril-Synthese¹⁴⁾. Allerdings bestehen zwischen Katalysatoren mit gleicher Wertigkeitsstufe des Nickels häufig erhebliche Reaktivitätsunterschiede. So gelingt es in den meisten Fällen nicht, disubstituierte Alkine, wie z. B. Butin-(2), Tolan, Hexafluorbutin und Acetylendicarbonsäureester, mit Nickel(0)-phosphincarbonylen zu cyclotrimerisieren¹⁵⁾, obwohl dies z. B. glatt mit Bis(acrylnitril)-nickel möglich ist¹⁶⁾. Die katalytische Aktivität der Komplexfragmente hängt somit stark von den noch zusätzlich vorhandenen Liganden ab. Diese beeinflussen sowohl die Elektronendichte als auch die effektiven Coulombterme der höchsten besetzten Nickelzustände, was notwendigerweise zu verschieden starker Wechselwirkung des Katalysatormetalls mit den Substraten führt. Auf jeden Fall sind daher Verallgemeinerungen, wie sie z. B. von L. S. MERIWETHER und Mitarbb.¹⁷⁾ auf Grund von Untersuchungen über die Wirkungsweise von REPPE-Katalysatoren bei der Alkinpolymerisation auch auf andere Katalysatortypen ausgedehnt wurden, noch nicht gerechtfertigt.

C. Addition anderer Vinylverbindungen an Norbornadien

1. *Anwendungsbereich*: Es gibt nur wenige Beispiele für nichtkatalysiert-thermische Homo-Diels-Alder-Additionen von Vinylverbindungen an Norbornadien. Dazu gehören die glatt verlaufenden Reaktionen mit Tetracyanäthylen¹⁸⁾ und Azodicarbonsäureester¹⁹⁾. Diese Addukte bilden sich so rasch, daß durch Zusatz von Katalysatoren keine beschleunigende Wirkung mehr beobachtet werden kann. Schwächer dienophile Olefine wie Acrylnitril³⁾ und Maleinsäureanhydrid²⁰⁾ lagern sich, wie bereits erwähnt, nur unter recht drastischen Bedingungen an. Andere lassen sich jedoch nicht mehr zur Reaktion bringen, da bei den erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen Nebenreaktionen, wie z. B. die thermische Vinylpolymerisation, einsetzen. Auch die katalytische Reaktion besitzt zumindest mit den von uns

¹³⁾ G. N. SCHRAUZER, Chem. Ber. 94, 1403 [1961]; vgl. auch l. c. 7).

¹⁴⁾ Vgl. l. c. 11).

¹⁵⁾ L. S. MERIWETHER, E. C. COLTHUP, G. W. KENNERLY und R. N. REUSCH, J. org. Chemistry 26, 5155 [1961].

¹⁶⁾ l. c. 13), unveröffentlichte Versuche, sowie J. L. BOSTON, P. W. SHARP und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1962, 3488.

¹⁷⁾ L. S. MERIWETHER, M. F. LETO, E. C. COLTHUP und G. W. KENNERLY, J. org. Chemistry 27, 3930 [1962].

¹⁸⁾ A. T. BLUMQUIST und Y. C. MEINWALD, J. Amer. chem. Soc. 81, 667 [1959].

¹⁹⁾ S. J. CRISTOL, E. L. ALLRED und D. L. WETZEL, J. org. Chemistry 27, 4058 [1962].

²⁰⁾ F. E. ULLMANN, Chem. and Ind. 1958, 1173.

bisher aufgefundenen Katalysatoren nur einen beschränkten Anwendungsbereich. Außer Acrylnitril und Acrylester konnten noch Crotonitril, Methacrylnitril und Maleinsäureester angelagert werden.

Trotz variiertes Versuchsbedingungen gelang es allerdings bisher nicht, Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Fumarsäureester, Zimtsäurenitril, Phenylcyanäthylen, Phenyltricyanäthylen, Fumarsäuredinitril, Dibenzoyläthylen, Zimtaldehyd, Zimtsäureester, Vinylmethylketon oder Vinyläther anzulagern. Da Triphenylphosphin auf einige dieser Dienophile polymerisierend einwirkt, wurden die Reaktionen vielfach unter schonendsten Bedingungen mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$, Bis(acrylnitril)- oder Bis(acrolein)-nickel zu katalysieren versucht. Besonders überraschte uns, daß das Acrolein, auch mit Bis(acrolein)-nickel(0) als Katalysator nicht an Norbornadien addiert werden konnte, sondern hier in allen Fällen eine Polymerisation des Acroleins stattfand. Polymerisationsreaktionen wurden jedoch auch in einer Reihe anderer Fälle beobachtet, so z. B. beim Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und z. T. auch beim Fumarsäureester. Die Anlagerung von Fumarsäuredinitril gelang selbst mit Bis(fumarsäurenitril)-nickel nicht. Dieser Nickelkomplex ist allerdings wesentlich stabiler als der des Acrylnitrils. Seine Liganden sind kaum mehr beweglich; die Verbindung zeigt auch bei der Norbornadien-Dimerisierung und Alkin-Trimerisierung nur noch eine geringe katalytische Aktivität. In anderen Fällen konnte keine Katalyse erzielt werden, da die Vinylverbindungen auf die Katalysatoren zerstörend einwirkten, wie z. B. im Falle der Acryl-, Malein- und Fumarsäure, sowie beim Vinylbromid, 2-Chlor-acrylnitril, Vinylacetat und bei anderen.

2. *Konkurrenzversuche:* Von allen Vinylverbindungen wird Acrylnitril am leichtesten, vor Crotonitril, Methacrylnitril und Maleinsäureester, angelagert. Die relativen Additions-geschwindigkeiten sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tab. 2. Relative Additions-geschwindigkeiten für die Anlagerung verschiedener Olefine an Norbornadien bei 120° (bez. auf Acrylnitril = 1.0)

Katalysator	Acrylnitril	Crotonitril	Methacrylnitril	Maleinsäure-dimethylester
$\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1.0	0.5	0.3	0.1
$\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1.0	0.5	0.4	0.15
$\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1.0	0.4	0.2	0.09

Für die Diels-Alder-Reaktion von 9.10-Dimethyl-anthracen mit den gleichen Verbindungen wurden bei 130° z. B. die folgenden Konkurrenzkonstanten ermittelt²¹⁾:

Acrylnitril	Crotonitril	Methacrylnitril	Maleinsäure-dimethylester
1.0	0.0075	0.14	0.01

Die Reihenfolge der Dienophilen ist also mit Ausnahme des hier sehr reaktions-trägen Crotonitrils die gleiche wie bei der katalytischen Anlagerung an Norbornadien, doch werden durch die Anwesenheit des Katalysators die relativen Reaktivitäts-unterschiede stark nivelliert. Dies kann als eine Folge der durch den Katalysator bewirkten Reaktivitätserhöhung der Olefine und des Norbornadiens angesehen werden. Das Acrylnitril lagert sich am leichtesten an, da es eine elektronenarme, sterisch nicht behinderte Doppelbindung besitzt. Der Einbau der Methylgruppe führt zu einer

²¹⁾ Nach Untersuchungen von Herrn Priv.-Doz. Dr. J. SAUER, München, dem wir für die Überlassung dieser Zahlenwerte unseren Dank aussprechen.

Erhöhung der Elektronendichte an den Kohlenstoffatomen der Vinylgruppe, was abgesehen von der sterischen Behinderung den Hauptgrund für die geringere Anlagerungstendenz von Crotonitril und Methacrylnitril darstellen dürfte.

D. Addition von unsubstituierten Olefinen

Unsubstituierte Olefine und Diene konnten weder thermisch, noch mit Hilfe unserer Katalysatoren an Norbornadien addiert werden. Die Doppelbindungen des Norbornadiens sind jedoch bereits so stark aktiviert, daß sie eine „Homo-Diels-Alder-Reaktion mit sich selbst“ einzugehen vermögen. Bei der Umsetzung in Gegenwart von Nickelkatalysatoren bilden sich Dimeregemische, in denen auch II enthalten ist²⁾.

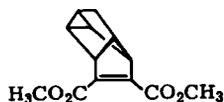


II

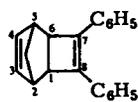
E. Addition von Alkinen

1. *Acetylendicarbonsäureester*: Die einzige bisher bekannte nichtkatalytische Anlagerung eines Alkins an Norbornadien wurde mit Hexafluorbutin-(2) beobachtet. Nach sechsständigem Erhitzen eines Gemisches der Reaktionspartner auf 150° entsteht das 6.7-Bis-trifluormethyl-tetracyclo[3.2.1.1^{3.8}.0^{2.4}]nonen-(6) in 78-proz. Ausbeute²²⁾. Die Reaktion mit Acetylendicarbonsäureester läßt sich in Gegenwart von Ni(CN)₂·2P(C₆H₅)₃ oder Ni(CO)₂·2P(C₆H₅)₃ bei 120° erreichen.

Analog bildet sich hierbei der Ester der Tetracyclo[3.2.1.1^{3.8}.0^{2.4}]nonen-(6)-dicarbonsäure-(6.7) (III)



III



IV

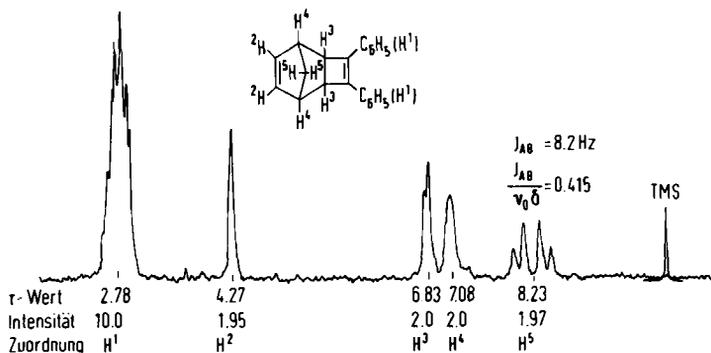
Die Struktur von III wurde durch katalytische Hydrierung bewiesen. An einem Ruthenium-Aktivkohle-Katalysator nimmt III ein Mol. H₂ auf und geht in Tetracyclo[3.2.1.1^{3.8}.0^{2.4}]nonan-dicarbonsäure-(6.7)-dimethylester über, der mit dem aus Norbornadien und Maleinsäureester erhaltenen Produkt identisch ist.

2. *Diphenylacetylen*: Diphenylacetylen lagert sich bei 160° im Bombenrohr nicht an Norbornadien an. Mit Ni(CO)₂·2P(C₆H₅)₃ bzw. Ni(CN)₂·2P(C₆H₅)₃ bildet sich, langsam bereits bei Rückflußtemperaturen, schneller im Bombenrohr bei 120°, ein 1:1-Addukt, das jedoch nicht die Struktur eines Diphenyl-tetracyclo[3.2.1.1^{3.8}.0^{2.4}]nonens-(6) besitzt. Das NMR-Spektrum (Abbild. 2) läßt vielmehr keine Zweifel darüber, daß es sich bei der Verbindung um 7.8-Diphenyl-tricyclo[4.2.1^{2.5}.0]nonadien-(3.7) (IV) handelt.

Die Konfiguration von IV konnte noch nicht ermittelt werden; wir vermuten jedoch, daß das *endo*-Derivat vorliegt. — Versuche, Tolan auch an *Norbornen* anzulagern, blieben erfolglos.

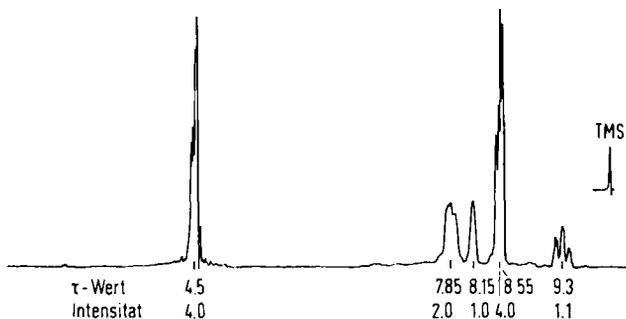
3. *Acetylen*: Auch Acetylen lagert sich an Norbornadien thermisch nicht an. Versucht man, Cyclooctatetraen in Norbornadien als Lösungsmittel z. B. mit Ni(CN)₂ als Katalysator aus Acetylen herzustellen, so beobachtet man eine fast vollständige

²²⁾ C. J. KRESPAN, B. C. MCKUSICK und T. L. CAIRNS, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3428 [1961].



Abbild. 2. NMR-Spektrum von 7,8-Diphenyl-tricyclo[4.2.1².5.0]nonadien-(3,7) (IV) in CCl₄ bei 60 MHz; TMS als externer Standard

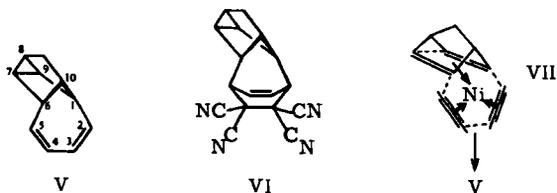
Reaktionshemmung. Auch die Benzolbildung an Ni(CN)₂·2P(C₆H₅)₃ und Ni(CO)₂·2P(C₆H₅)₃ wird inhibiert, und es wird kaum mehr Acetylen aufgenommen. Bei der sorgfältigen Aufarbeitung der Bombenausrüstung gewinnen wir jedoch geringe Mengen einer flüssigen Fraktion, die durch präparative Gaschromatographie gereinigt wurde. Sie besitzt aufgrund der massenspektrographischen Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung C₁₁H₁₂, was einem Addukt von zwei Molekülen Acetylen an ein Norbornadien entspricht. Das NMR-Spektrum zeigt zwei Doppelbindungen an. Im IR-Spektrum findet man im C=C-Bereich zwei Banden bei 1661 und 1645/cm, sowie die intensive Nortricyclen-Absorption bei 800/cm. Damit muß es sich um Tetracyclo[4.3.1.1^{8.10}.07.9]undecadien-(2,4) (V) handeln. Das Protonenresonanzspektrum ist in Abbild. 3 wiedergegeben. Die aufgefundenen Intensitätsverhältnisse der Signale lassen sich ebenfalls mit der Struktur V vereinbaren, doch behalten wir uns die endgültige Zuordnung noch vor.



Abbild. 3. NMR-Spektrum von Tetracyclo[4.3.1.1^{8.10}.07.9]undecadien-(2,4) (V) in CCl₄ bei 60 MHz; TMS als externer Standard

Die Anwesenheit des konjugierten Diensystems folgt auch aus der Tatsache, daß V glatt ein Molekül Tetracyanäthylen unter Bildung von VI addiert. Auch das Elektronenspektrum ist mit der Struktur voll in Einklang. Die erste Absorptionsbande liegt bei

$\lambda_{\max} = 273\text{m}\mu$. Sie besitzt eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur bei relativ geringer Intensität ($\epsilon = 3500$). Daraus folgt eindeutig das Vorliegen eines gespannten *cis*-Diensystems mit beträchtlicher 1.4-transannularer Wechselwirkung.



Dieser Befund ist für die Cyclooctatetraen-Bildung aus Acetylen von Bedeutung. Wie unsere früheren Arbeiten nahelegen⁷⁾, findet die Bildung der neuen C—C-Bindungen innerhalb von labilen π -Komplexen des Nickels mit vier Acetylenmolekülen statt. Die gespannten Doppelbindungen des Norbornadiens besitzen nun etwa die gleiche Aktivität wie die Dreifachbindung des Acetylens. Ersetzt man daher im Übergangszustand zwei Moleküle Acetylen durch ein Norbornadien, so wird die Analogie der Tetracycloundecadien-Bildung zu der des Cyclooctatetraens unmittelbar ersichtlich (vgl. VII). Die Reaktion des Norbornadiens mit Tolan ließe sich dann mit der übergangsmetallkatalysierten Dimerisation des Acetylens zum Cyclobutadien vergleichen.

4. *Andere Acetylderivate*: Die katalytische Anlagerung von Alkinen an Norbornadien ist ähnlich wie die der Vinylverbindungen mit den verwendeten Katalysatoren nur in wenigen Fällen zu erreichen. Bei besonders reaktionsfähigen Alkinen laufen dabei an Stelle der gewünschten Addition Polymerisationsreaktionen ab. Mit Phenylacetylen entsteht z. B. 1.2.4-Triphenyl-benzol neben Linearpolymeren. Auch Propargylalkohol, Propargylsäure-ester, Hexin-(1) und Heptin-(1) reagierten, ohne daß definierte Norbornadien-Addukte isoliert werden konnten. Mit Butin-(2), Butin-(2)-diol-(1.4) und dessen Diacetat gewannen wir die Ausgangssubstanzen neben etwas dimerem Norbornadien zurück.

Wir sind der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung der Katalysatoren

1. $Ni(CN)_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3$: In einem 2-l-Rundkolben werden 11 g (0.10 Mol) i. Vak. bei 100° getrocknetes, feingepulvertes *Nickelcyanid* zusammen mit 78 g (0.30 Mol) *Triphenylphosphin* in 1 l absol. Äthanol 48 Stdn. unter Rühren und Rückfluß gekocht. Das graugelbe Nickelcyanid wandelt sich während dieser Zeit in eine hellgelbe, grobkristalline Masse um. Die überstehende Lösung wird noch heiß dekantiert (aber nicht verworfen, da sie noch überschüss. Triphenylphosphin enthält, das für spätere Ansätze verwendet werden kann). Das rohe $Ni(CN)_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ wird mit Äthanol mehrere Male aufgeschlämmt und die überstehende, trübe Lösung jeweils abgossen. Das Rohprodukt wird dann im Trockenschrank bei 90° getrocknet und nach Extraktion von noch anhaftendem Nickelcyanid mit viel Methylenchlorid rein erhalten. Ausb. 39 g (62% d. Th., bez. auf eingesetztes $Ni(CN)_2$) hellgelbe Kristalle, Zers.-P. 212°. Die Verbindung löst sich in den meisten organischen Solventien nur wenig, am besten noch in Methylenchlorid; sie ist diamagnetisch.

$C_{38}H_{30}N_2NiP_2$ (635.2) Ber. C 71.85 H 4.76 Ni 9.25 Gef. C 72.17 H 4.63 Ni 9.58

2. $Ni(CN)_2 \cdot 2P(C_6H_5)_2C_2H_5$ wurde wie vorstehend erhalten und bildet blaßgelbe Kristalle, Zers.-P. 265°.

$C_{30}H_{30}N_2NiP_2$ (539.1) Ber. C 66.84 H 5.61 Ni 10.89 Gef. C 67.08 H 5.30 Ni 11.55

3. $Ni(CN)_2 \cdot 3P(n-C_4H_9)_3$: 6.3 g $Ni(CN)_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ (10 mMol) und 15 g (75 mMol) *Tri-n-butyl-phosphin* werden in 50 ccm absol. Methanol 5 Std. unter Rückfluß (Stickstoff als Schutzgas) gekocht. Es entsteht eine klare, rote Lösung. Danach kühlt man ab, um die Reaktionslösung vom freigesetzten Triphenylphosphin zu befreien. Das klare Filtrat wird i. Vak. bei 30° eingengt und der ölige Rückstand mit 25 ccm Petroläther (60–80°) versetzt. Durch Abkühlen auf –10 bis –20° und Anreiben wird die Kristallisation des Komplexes induziert. Das Rohprodukt wird 2mal aus Petroläther umkristallisiert: Hellgelbe Kristalle, Schmp. 81°, Ausb. 2.4 g (33% d. Th., bez. auf eingesetztes $Ni(CN)_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3$). Dipolmoment in Benzol 2.44 Debye.

$C_{38}H_{81}N_2NiP_3$ (716.9) Ber. C 63.66 H 11.39 N 3.91 Ni 8.19 P 12.84
Gef. C 64.81 H 10.15 N 4.40 Ni 8.15 P 12.60

4. *Darstellung weiterer Koordinationsverbindungen des Nickelcyanids*: Durch Umsetzung von $Ni(CN)_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ mit verschiedenen *Basen* in absol. Methanol lassen sich eine Reihe von in organischen Medien meist nur wenig löslichen $Ni(CN)_2$ -Komplexen erhalten (Tab. 3).

Tab. 3. Eigenschaften von $Ni(CN)_2$ -Komplexen mit verschiedenen Basen, katalytische Aktivität bei der Acrylnitril-Norbornadien-Reaktion

Verbindung	Zers.-P.	Farbe	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ni	Ausb. (%) bei katalyt. Aktivität
$Ni(CN)_2 \cdot 2$ Pyridin	305°	rosa	$C_{12}H_{10}N_4Ni$ (268.9)	Ber. 21.9 Gef. 22.1	0.8
$Ni(CN)_2 \cdot 2$ Piperidin	236°	graublau	$C_{12}H_{20}N_4Ni$ (278.9)	Ber. 21.0 Gef. 21.8	1.6
$Ni(CN)_2 \cdot$ Bipyridyl	290°	gelb	$C_{12}H_8N_4Ni$ (266.9)	Ber. 21.9 Gef. 22.6	0
$Ni(CN)_2 \cdot$ (<i>o</i> -Phenan- throlin)	270°	ocker	$C_{14}H_8N_4Ni$ (290.9)	Ber. 20.0 Gef. 21.0	0

5. *Darstellung der Ni⁰-Katalysatoren*: $Ni(CO)_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3$, *Bis(acrylnitril)-nickel* und *Bis(acrolein)-nickel* wurden nach bekannten Vorschriften (vergl. I. c.¹⁾ und²³⁾ hergestellt. Für die Überlassung einer Probe von *Bis(cyclooctadien)-nickel(0)* sind wir Herrn Doz. Dr. G. WILKE (Mülheim/Ruhr) zu Dank verpflichtet.

II. Anlagerungen von Vinylverbindungen

1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: 20 ccm einer Mischung von etwa gleichen Volumenteilen frisch destilliertem *Norbornadien* und den reinen *Vinylverbindungen* werden mit 1 mMol Katalysator — entweder $Ni(CN)_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ oder $Ni(CO)_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ — versetzt und im Einschlußrohr 15 Std. bei einer Badtemperatur von 120° belassen. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsrohr geöffnet und man destilliert zunächst die im Wasserstrahlvak. bis 40° flüchtigen Anteile ab. Der Rückstand wird im Ölpumpenvak. fraktioniert und die Hauptfraktion zur weiteren Reinigung noch 1- bis 2mal destilliert. Das Maleinsäureester-Addukt läßt sich auch durch Umkristallisieren aus Äthanol rein erhalten. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 enthalten.

²³⁾ Vgl. z. B. J. D. ROSE und F. S. STATHAM, J. chem. Soc. [London] 1950, 69.

Tab. 4. Addition von Vinylverbindungen an Norbornadien zu 6- bzw. 6.7-substituierten Tetracyclo[3.2.1.1^{3,8}.0^{2,4}]nonanen (entspr. I) mit (a) Ni(CO)₂·2P(C₆H₅)₃ und (b) Ni(CN)₂·2P(C₆H₅)₃ als Katalysatoren

Dienophil	Ausb. (%)		Sdp./Torr <i>n</i> _D ²⁰	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
	(a)	(b)			C	H
Acrylnitril	86	93	100°/4 1.5018	C ₁₀ H ₁₁ N (145.1)	Ber. 82.72 Gef. 82.95	7.64 7.77
Methacrylnitril	79	81	115°/12 1.5335	C ₁₁ H ₁₃ N (159.1)	Ber. 82.98 Gef. 83.35	8.23 8.19
Crotonitril	84	86	125°/12 1.5402	C ₁₁ H ₁₃ N (159.1)	Ber. 82.98 Gef. 83.25	8.23 8.30
Maleinsäure- dimethylester	78	81	120°/4 Schmp. 61°	C ₁₃ H ₁₆ O ₄ (212.1)	Ber. 66.09 Gef. 66.27	6.83 6.50

Die Ausbeuten beziehen sich auf Ansätze, in denen jeweils 10 ccm Norbornadien (entspr. 9.0 g = 98 mMol) mit 7 ccm der Vinylverbindungen umgesetzt wurden. Bei Parallelversuchen ohne Katalysatorzusatz konnte eine Adduktbildung in keinem Fall nachgewiesen werden. Die Struktur der Addukte folgt eindeutig aus den Infrarotspektren, insbesondere aus der Abwesenheit von Banden im C=C-Bereich, sowie der in allen Fällen mit hoher Intensität auftretenden Nortricyclen-Absorption bei 800/cm²⁴).

2. *Konkurrenzversuche*: Zur Ermittlung der relativen Additions geschwindigkeit der Vinylverbindungen an Norbornadien wurden jeweils 50.0 mMol Acrylnitril, Methacrylnitril, Crotonitril oder Dimethylmaleat zusammen mit 50.0 mMol Norbornadien und je 1 mMol der Katalysatoren im Einschlußrohr 6 Stdn. bei 120° erhitzt. Die Ausbeutebestimmung erfolgte gaschromatographisch; die Ergebnisse sind in Tab. 2 wiedergegeben.

III. Anlagerung von Alkinen

1. *Acetylendicarbonsäure-dimethylester*: 4.6 g (50 mMol) frisch destillierter *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* wurden mit 9.0 g (98 mMol) *Norbornadien* und 1 mMol Ni(CN)₂·2P(C₆H₅)₃ bzw. Ni(CO)₂·2P(C₆H₅)₃ im Einschlußrohr 15 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach Filtern wurden die nicht umgesetzten Ausgangsprodukte i. Vak. abgezogen, und der Rückstand wurde bei 10⁻⁴ Torr destilliert. Die Hauptfraktion ging zwischen 160 und 170° über; sie enthielt noch etwas dimeres Norbornadien und wurde noch 2mal destilliert. Das Produkt erstarrte nach einem Tag glasig. Aus Äthanol (2mal) Schmp. 64°. Ausb. (bez. auf eingesetztes Acetylendicarboxylat) bei beiden Katalysatoren 3.8 g (32% d. Th.) *Tetracyclo[3.2.1.1^{3,8}.0^{2,4}]nonen-(6)-dicarbonsäure-(6.7)-dimethylester* (III).

Ohne Katalysator fand unter gleichen Bedingungen keine Addition statt. IR-Spektrum: C=O-Bande bei 1730 und C=C-Frequenz bei 1640/cm.



Der Ester wurde zur *Carbonsäure* verseift, aus Aceton Schmp. 228–230°. IR-Spektrum (KBr): Im C=O- und C=C-Bereich 3 Banden bei 1701, 1623 und 1582 sowie die Nortricyclen-Bande als Dublett bei 799/785/cm²⁴).

Die *Hydrierung* von III erfolgte in Methanol an einem Ruthenium/Aktivkohle-Katalysator bei Raumtemperatur und Normaldruck. Das aus Methanol umkristallisierte Reaktionsprodukt hatte einen Schmp. von 61–62° und war auf Grund des Misch-Schmp. und des IR-Spektrums identisch mit dem *Norbornadien-Maleinester-Addukt* (Tab. 4).

²⁴ L. SCHMERLING, J. P. LUVISI und R. W. WELCH, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2819 [1956]; J. D. ROBERTS, E. R. TRUMBULL, JR., W. BENNETT und R. ARMSTRONG, ebenda **72**, 3116 [1950]; E. R. LIPPINCOTT, ebenda **73**, 2001 [1951]; A. WINSTON und P. WILDER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3045 [1954].

2. *Diphenylacetylen*: 3.0 g (16.8 mMol) *Diphenylacetylen* wurden mit 7.0 g (77 mMol) *Norbornadien* und 0.2 g $Ni(CN)_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht (Badtemperatur 120°). Nach dem Abdestillieren des überschüss. *Norbornadiens* wurde der Rückstand i. Hochvak. fraktioniert. Der Vorlauf bestand dabei aus *Norbornadien-Dimeren*. Der bei $130^\circ/5 \cdot 10^{-4}$ Torr übergehende Anteil wurde noch einmal destilliert und danach aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 77–80°, Ausb. 3.0 g 7.8-*Diphenyl-tricyclo[4.2.1^{2.5.0}]nonadien-(3.7)* (IV) (59% d. Th., bez. auf eingesetztes Tolan). Mit $Ni(CO)_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ als Katalysator bildete sich unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen 1.7 g IV. Die Blindprobe (mehrstündiges Erhitzen von Tolan in *Norbornadien* auf 160° im Bombenrohr) blieb negativ.

$C_{21}H_{18}$ (270.4) Ber. C 93.29 H 6.71

Gef. C 93.1 H 6.75 Mol.-Gew. 278 (massenspektrographisch)

Die Verbindung zeigt das erste Absorptionsmaximum (in $CHCl_3$) bei 311 μ . ($\epsilon = 28800$), eine Bande mit nur schwach ausgeprägter Schwingungsfinestruktur²⁵). Im IR-Spektrum wird keine Nortricyclen-Bande beobachtet.

3. *Acetylen*: In einem 250-ccm-Schüttelautoklaven wurden 37 g *Norbornadien* mit 3 g $Ni(CN)_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ 12 Stdn. bei 80° mit *Acetylen* bei einem konstant gehaltenen Gesamtdruck von 25 at (N_2 -Partialdruck 5 at) umgesetzt. Bei der destillativen Aufarbeitung wurden 5 g einer Fraktion vom Siedebereich 50–55°/12 Torr aufgefangen, aus der durch präparative Gaschromatographie 2.8 g einer Reinfraction (*Tetracyclo[4.3.1.1^{8.10.0}.7.9]undecadien-(2.4)* (V)) gewonnen wurden, Sdp.₁₂ 52–54°²⁶.

$C_{11}H_{12}$ (144.1) Ber. C 91.6 H 8.4

Gef. C 91.3 H 8.6 Mol.-Gew. 144 (massenspektrographisch)

Mit $Ni(CO)_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ als Katalysator betrug die Ausbeute an Kohlenwasserstoff unter sonst gleichen Bedingungen 2.5 g.

Bei der Reaktion mit *Tetracyanäthylen* in Benzol bildet sich ein schwerlösliches Addukt (VI) vom Schmp. 238–240°.

$C_{17}H_{12}N_4$ (272.2) Ber. C 74.98 H 4.44 N 20.57 Gef. C 74.50 H 4.82 N 20.68

Ohne Katalysatorzusatz konnten unter gleichen Bedingungen keine schwerflüchtigen Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.

Infrarotspektren

a) *Tetracyclo[4.3.1.1^{8.10.0}.7.9]undecadien (V)*: In Klammern hinter den Frequenzangaben in cm^{-1} werden die Intensitäten näherungsweise in einer von 1–10 reichenden Skala angegeben (Sh = Schulter): 3077 (6), 3030 (8), 2994 (6 Sh), 2950 (9), 2890 (9), 2837 (4 Sh), 1742 (2), 1661 (1), 1618 (3), 1460 (2), 1393 (1), 1376 (1), 1335 (1), 1318 (1), 1297 (6), 1277 (4), 1248 (4), 1230 (2), 1171 (2), 1136 (1), 1095 (2), 1057 (1), 1036 (1), 1014 (3), 997 (2), 980 (2), 963 (2), 948 (8), 930 (1), 915 (3), 900 (3), 864 (2), 833 (5), 803 (10), 778 (3), 758 (2), 690 (10). Die Banden im C–H-Bereich lassen sich wie folgt zuordnen: 3077 und 2994 C–H (Cyclopropyl); 3030 C–H (Olefin); 2950 und 2835 –CH₂–; 2890 C–H (tertiäre H-Atome). Der C=C-Valenzschwingung dürfte die Bande bei 1618/cm entsprechen. Die Nortricyclen-Bande tritt mit hoher Intensität bei 803/cm auf.

b) *Tetracyanäthylen-Addukt (VI)*: Die CN-Bande findet sich bei 2252/cm. Im C=C-Bereich liegen Banden bei 1639 und 1605/cm mit geringer Intensität. Banden im C–H-Bereich bei 3077 und 2994/cm, sowie bei 800/cm deuten auf das Vorhandensein der Nortricyclen-Gruppierung.

²⁵ Das erste Absorptionsmaximum im Tetraphenylcyclobuten liegt bei 293 μ . ($\epsilon = 26000$) (H. H. FREEDMAN, J. Amer. chem. Soc. 83, 2194 [1961]; die bathochrome Verschiebung deutet somit auf transannuläre Wechselwirkung und damit *endo*-Konfiguration in IV hin.

²⁶ Als Nebenprodukte konnten noch geringe Mengen an Dicyclopentadien und *Norbornadien-Dimeren* destillativ abgetrennt und durch IR- und NMR-Analyse identifiziert werden.