

Reaktionen des Methylencyclopropans, III<sup>1)</sup>

## Cooligomerisierungen des Methylencyclopropans mit Allenen an Palladium(0)-Katalysatoren

Paul Binger\* und Ulf Schuchardt\*)

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

Eingegangen am 13. Juni 1979

Die Cooligomerisierung von Methylencyclopropan (**1**) mit Allen, 1,1-Dimethylallen oder 1,2-Cyclononadien an Palladium(0)-Katalysatoren liefert nur mit Allen rein cyclische Produkte: 1,3-Dimethylencyclopentan (**3**) und 1,3,5-Trimethylencycloheptan (**4**). Mit 1,1-Dimethylallen entstehen dagegen zu etwa gleichen Teilen 1-Isopropyliden-3-methylencyclopentan (**6**) und 2,5-Dimethyl-3-methylen-1,5-hexadien (**7**), während mit 1,2-Cyclononadien 2-(2-Methyl-2-propenyl)- (**8**) und 2-(2-Methyl-1-propenyl)-1,3-cyclononadien (**9**) gebildet werden.

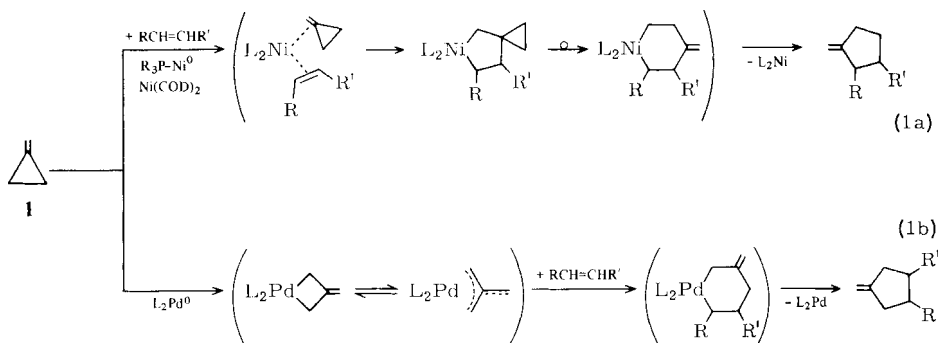
### Reactions of Methylene cyclopropane, III<sup>1)</sup>

#### Cooligomerization of Methylene cyclopropane with Allenes on Palladium(0) Catalysts

The cooligomerization of methylene cyclopropane (**1**) with allene, 1,1-dimethylallene or 1,2-cyclononadiene on a palladium(0) catalyst has been investigated. Exclusive formation of cyclic products, viz 1,3-dimethylenecyclopentane (**3**) and 1,3,5-trimethylenecycloheptane (**4**), is observed only in the reaction involving allene. In the case of 1,1-dimethylallene, approximately equal amounts of 1-isopropylidene-3-methylenecyclopentane (**6**) and 2,5-dimethyl-3-methylene-1,5-hexadiene (**7**) are formed while reaction with 1,2-cyclononadiene leads to 2-(2-methyl-2-propenyl)- (**8**) and 2-(2-methyl-1-propenyl)-1,3-cyclononadiene (**9**).

Übergangsmetall-katalysierte Cyclodimerisierungen des Methylencyclopropans (**1**) oder Codimerisierungen von **1** mit bestimmten Alkenen verlaufen in Abhängigkeit vom Metall und vom Liganden am Metall nach verschiedenen Mechanismen. An phosphan-modifizierten Nickel(0)-Katalysatoren oder an Bis(1,5-cyclooctadien)nickel [Ni(COD)<sub>2</sub>] wird der Dreiring von **1** formal zwischen C<sup>1</sup> und C<sup>2</sup> geöffnet. In Wirklichkeit tritt jedoch primär eine Wechselwirkung des Nickels mit den Doppelbindungen ein, an die sich eine oxidative Addition zum Nickelacyclopentan anschließt. Die Dreiringöffnung erfolgt dann im Zuge einer Cyclopropylmethyl/3-Butenyl-Umlagerung<sup>1,2)</sup> [Gl. (1a)]. Dagegen wird der Dreiring von **1** am Bis(acrylonitril)nickel [Ni(ACN)<sub>2</sub>]<sup>3)</sup> teilweise, an allen bisher verwendeten Palladium(0)-Katalysatoren ausschließlich zwischen C<sup>2</sup> und C<sup>3</sup> geöffnet. In das entstehende Trimethylenmethan-Derivat schiebt sich dann die zweite Doppelbindung ein, das Reaktionsprodukt entsteht durch reduktive Eliminierung aus dem gebildeten Palladacyclohexan-Derivat<sup>4)</sup> [Gl. (1b)].

\*) Neue Anschrift: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Quimica, 13.100 Campinas, S. P., Brasilien.

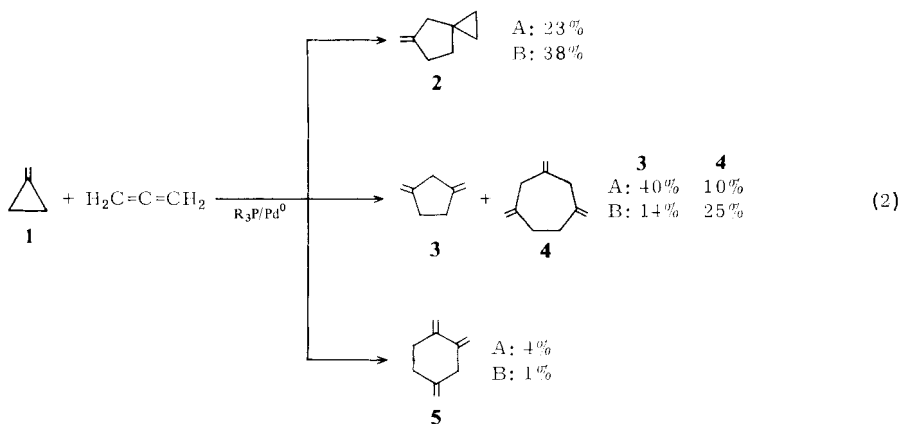


So erhält man bei den katalysierten Codimerisierungen von **1** mit 1,2-disubstituierten Alkenen nach Gl. (1a) 2,3-disubstituierte Methylenecyclopentane<sup>5)</sup>, während die analoge Reaktion nach Gl. (1b) 3,4-disubstituierte Methylenecyclopentane liefert<sup>4)</sup>.

Wir haben die Pd<sup>0</sup>-katalysierten Reaktionen von **1** auf die Cooligomerisierung mit Allen ausgedehnt. Über die hierbei erzielten Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

### Reaktionen des Methylenecyclopropans (**1**) mit Allen

Die Cooligomerisierung des Methylenecyclopropans (**1**) mit Allen an triisopropylphosphan-modifizierten Palladium(0)-Katalysatoren liefert bei 100°C innerhalb von 2 Stunden 1,3-Dimethylenecyclopentan (**3**) als Cyclodimeres und 1,3,5-Trimethylenecycloheptan (**4**) als Produkt einer Cyclotrimerisierung von einem mol **1** mit zwei mol Allen. Daneben entsteht vor allem das Cyclodimere von **1**, 5-Methylenspiro[2.4]heptan (**2**) (23–38%), weniger ein Cyclotrimeres von Allen, 1,2,4-Trimethylenecyclohexan (**5**) (1–4%). Das Verhältnis der beiden Cooligomeren **3** und **4** ist vom Katalysatortyp abhängig. Ein „in situ“ aus Palladium-acetylacetonat, Triisopropylphosphan und Ethoxydiethylaluminium im Molverhältnis 1:1:2 hergestellter Katalysator (Typ A) ergibt



A: Kat. = Pd(acac)<sub>2</sub>/P(iPr)<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>AlOEt im Molverh. 1:1:2.

B: Kat. = Pd(DBA)<sub>2</sub>/P(iPr)<sub>3</sub> im Molverh. 1:1.

deutlich mehr **3** (40%) als **4** (10%). Dagegen bildet sich am Bis(dibenzylidenacetone)palladium<sup>6)</sup>/Triisopropylphosphan (Molverhältnis 1:1)-Katalysator (Typ B) bevorzugt **4** (25%) und weniger **3** (14%).

Die Cooligomerisierungen von **1** mit Allen gelingen an den genannten Pd<sup>0</sup>-Katalysatoren erst bei erhöhter Temperatur (ab ca. 80°C), sie müssen deshalb in Druckgefäßen durchgeführt werden, wobei in den hier beschriebenen Ausführungsformen beide Reaktionskomponenten vorgelegt werden. Beim „in situ“-Katalysator ist beobachtet worden, daß die Reaktion bei 80°C beginnt und dann sehr schnell unter erheblicher Wärmeentwicklung abläuft, so daß sie schwierig zu kontrollieren ist. Da sowohl die Cyclodimerisierung von **1**<sup>4)</sup> wie auch die Cyclooligomerisierung von Allen<sup>7)</sup> am gleichen Katalysator bei 100°C wesentlich langsamer verläuft, ist anzunehmen, daß die Cooligomerisierung unter geeigneteren Reaktionsbedingungen – Zugabe der Reaktanden zu der Katalysatorlösung bei 80–100°C – selektiver als hier beschrieben, durchgeführt werden kann<sup>\*)</sup>.

Als Katalysatoren sind Palladium(0)-Verbindungen erforderlich. Zusatz eines Trialkylphosphans erhöht die Aktivität des Katalysators beträchtlich. Vergleichende Untersuchungen bei der Pd<sup>0</sup>-katalysierten Cyclodimerisierung von **1** haben gezeigt, daß die Kombination einer Pd<sup>0</sup>-Verbindung mit Triisopropylphosphan die höchste katalytische Aktivität aufweist<sup>8)</sup>, weswegen bei der hier beschriebenen Codimerisierung nur dieses Katalysatorsystem verwendet wurde.

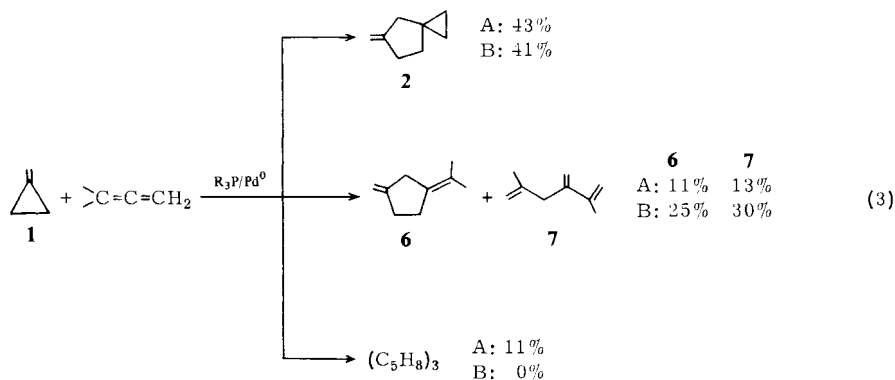
Die Konstitutionsaufklärung der gefundenen Homo- und Cooligomeren **2**–**5** erfolgte nach Reingewinnung durch fraktionierende Destillation vor allem mittels spektroskopischer Methoden. Die Verbindungen **2**<sup>9)</sup> und **3**<sup>10)</sup> waren bereits bekannt; die gemessenen physikalischen Daten stimmten mit den Literaturangaben überein. 1,3,5-Trimethylen-cycloheptan (**4**) wurde offensichtlich von uns erstmals dargestellt. Elementaranalyse, massenspektroskopisch ermittelte Molmasse und IR-Spektren (s. exp. Teil) stimmen mit der vorgeschlagenen Konstitution überein, die vor allem aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [6 olefinische CH<sub>2</sub>-Protonen bei  $\tau = 5.25$  (m) und 5.28 (s); 4 doppelt allylische CH<sub>2</sub>-Protonen bei  $\tau = 7.07$  (m) und 4 einfach allylische CH<sub>2</sub>-Protonen bei  $\tau = 7.78$  (s)] abgeleitet wurde. **5** wurde auf Grund eines gaschromatographischen Retentionszeitvergleichs mit einer authentischen Probe identifiziert.

## Reaktionen des Methylencyclopropans (**1**) mit 1,1-Dimethylallen

Die Cooligomerisierung von **1** mit 1,1-Dimethylallen an den oben genannten triisopropylphosphan-modifizierten Pd<sup>0</sup>-Katalysatoren führt nach 4 Stunden bei 100°C wegen der Unsymmetrie des Allens zu zwei Codimeren, dem cyclischen Dien **6** und dem offenkettigen Trien **7**. Daneben entstehen am „in situ“ hergestellten Pd<sup>0</sup>-Katalysator in untergeordnetem Maß auch drei Cotrimere aus einem mol **1** und zwei mol 1,1-Dimethylallen und sechs Trimere des Dimethylallens, die allerdings nur massenspektroskopisch auf Grund der gefundenen Molmassen nachgewiesen wurden. Offensichtlich ist 1,1-Dimethylallen weit weniger reaktiv als Allen selbst, denn Hauptprodukt dieser Reaktion ist **2**, das Cyclodimere von **1**.

Der weniger reaktive, aus Bis(dibenzylidenacetone)palladium<sup>6)</sup> und Triisopropylphosphan hergestellte Katalysator (Typ B) ist für diese Cooligomerisierung besser geeignet, da sich neben 41% **2** nur die beiden Codimeren **6** und **7** mit 25 bzw. 30% Ausbeute bilden.

<sup>\*)</sup> Anmerkung bei der Korrektur (15.11.1979): Langsame Zugabe eines Allen/1-Gemisches (Molverh. 2 : 1) zur 100°C heißen Katalysatorlösung B ergibt **2**, **3** und **4** im Verhältnis 16 : 18 : 66.

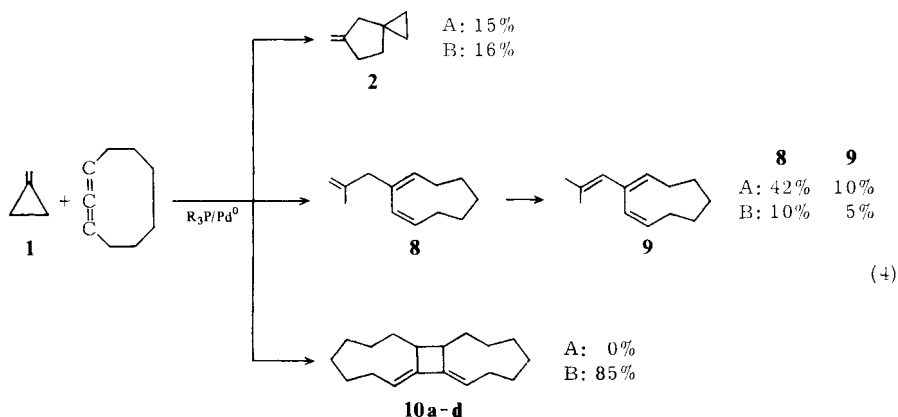


A und B siehe Legende von Gl. (2)

Zur Charakterisierung der Codimeren **6** und **7** wurden diese mittels präparativer Gaschromatographie in reiner Form isoliert und anhand ihrer spektroskopischen Daten, insbesondere ihrer  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, identifiziert (s. exp. Teil).

### Reaktionen des Methylencyclopropan (1) mit 1,2-Cyclononadien

Eine Codimerisierung von **1** mit 1,2-Cyclononadien bei  $100^\circ\text{C}$  gelingt nur am „in situ“-Katalysator vom Typ A in befriedigender Ausbeute. Man erhält nach 2 Stunden die beiden Codimeren **8** und **9** mit 42 bzw. 10% Ausbeute, wobei **9** offenbar durch 1,3-Wasserstoffverschiebung aus **8** gebildet wird. Daneben findet auch Cyclodimerisierung von **1** statt, denn **2** wird mit 15% Ausbeute gefunden.

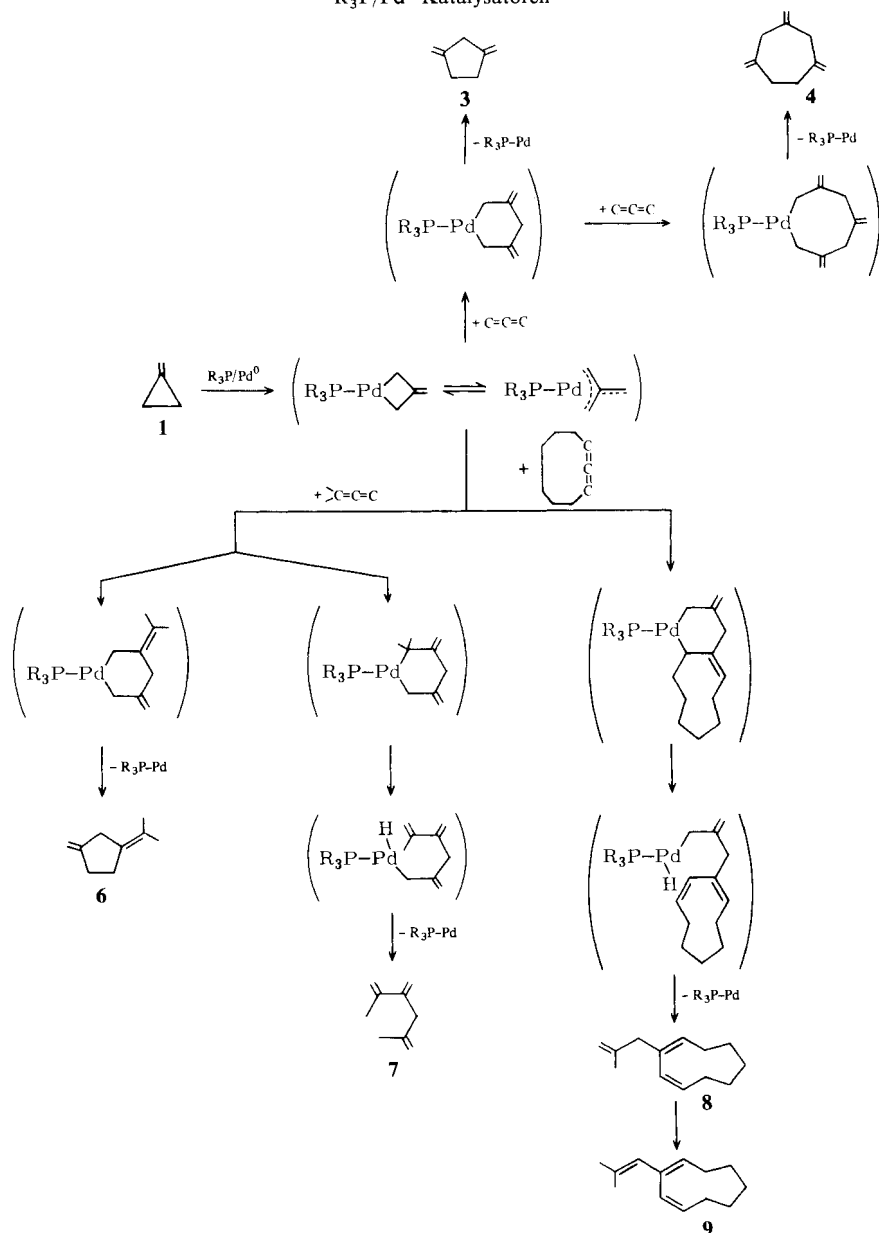


A und B siehe Legende von Gl. (2)

Dagegen findet am Palladium(0)-Katalysator vom Typ B unter analogen Bedingungen bei nur 39% Umsatz von 1,2-Cyclononadien zu ca. 85% Cyclodimerisierung des 1,2-Cyclononadiens statt. Die Codimeren **8** und **9** entstehen nur zu 10 bzw. 5%; eine

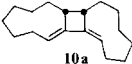
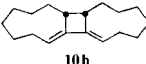
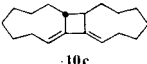
Cyclodimerisierung von **1** wird zu 16% beobachtet. Offenbar ist an diesem Katalysator die Wechselwirkung des Palladiums mit 1,2-Cyclononadien stärker als mit **1**, weshalb es kaum zu einer Ringöffnung von **1** kommt.

Schema: Vorschlag zum Verlauf der Cooligomerisierung von **1** mit Allenen an  $R_3P/Pd^0$ -Katalysatoren



Die hier beobachtete Cyclodimerisierung des 1,2-Cyclononadiens in Anwesenheit eines  $\text{Pd}^0$ -Katalysators findet unter den gleichen Bedingungen statt wie die schon länger bekannte rein thermische Cyclodimerisierung<sup>11)</sup>. Auch werden hierbei bevorzugt die gleichen Isomeren gebildet, zusätzlich findet man jedoch noch ein viertes Isomeres unbekannter Konstitution. Wie die Tabelle zeigt, ist das Isomerenverhältnis unterschiedlich. Es wird daher angenommen, daß die Cyclodimerisierung des 1,2-Cyclononadiens mindestens teilweise am Palladiumkatalysator erfolgt.

Tab.: Cyclodimerisierung von 1,2-Cyclononadien bei 100°C

Bedingungen	 10a	 10b	 10c	? 10d
thermisch <sup>11)</sup>	6.3%	62.5%	31.2%	—
mit Kat. Typ B	8.3%	21.6%	56.9%	13.2%

Die Codimeren **8** und **9** wurden mittels präparativer GC rein isoliert (**8**) bzw. angereichert (**9**) und dann durch spektroskopische Methoden (MS, <sup>1</sup>H-NMR, s. exp. Teil) identifiziert. Die Cyclodimeren des 1,2-Cyclononadiens **10a**–**d** wurden anhand der Elementaranalyse und des Massenspektrums als solche erkannt. Die Isomerenzuordnung erfolgte durch gaschromatographischen Retentionszeitvergleich mit einer rein thermisch gewonnenen Vergleichsprobe<sup>11)</sup>.

### Zum Mechanismus der Cooligomerisierung von Methylencyclopropan (**1**) mit Allenen

Der von uns vermutete Verlauf der  $\text{R}_3\text{P}/\text{Pd}^0$ -katalysierten Cooligomerisierung von **1** mit Allenen ist im Schema dargestellt. Wie bei der Codimerisierung von **1** mit Ethylen oder aktivierten Olefinen<sup>4)</sup> sollte auch die  $\text{Pd}^0$ -katalysierte Codi- und -trimerisierung von **1** mit den untersuchten Allenen (Allen, 1,1-Dimethylallen und 1,2-Cyclononadien) durch eine Öffnung des Dreirings von **1** in 2,3-Stellung eingeleitet werden. Die hierbei gebildete Trimethylenmethan-Palladiumverbindung dürfte sich aus ihrer  $\sigma$ -Allylform heraus an das Allen addieren, wobei eine Bisallylpalladium-Verbindung entstehen sollte. Reduktive Eliminierung zu den Cyclodimeren **3** und **6** bzw. zu dem Cyclootrimeren **4** erfolgt nur, wenn in  $\alpha$ -Stellung zum Palladium keine Methyl- oder Methylengruppe vorhanden ist. Ist dies der Fall, so tritt  $\beta$ -Wasserstoffeliminierung und Wasserstoffübertragung ein, es entstehen die offenkettigen Dimeren **7** und **8**. Daraus kann geschlossen werden, daß am Palladium i. allg. eine  $\beta$ -H-Eliminierung schneller verläuft als eine reduktive Eliminierung unter C–C-Verknüpfung.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. — IR<sup>12)</sup>: Perkin-Elmer 521. — MS<sup>13)</sup>: Varian CH-5 bei 70 eV. — <sup>1</sup>H-NMR<sup>14)</sup>: Varian A 60 und HA 100; Bruker WP 80 (innerer Standard Benzol oder TMS). — GC: analytisch<sup>15)</sup>: Varian 1400 A; 100 m H 1240 A/OV 101; N<sub>2</sub>; Temp. 80–220°C; FID; präparativ<sup>16)</sup>: Hupe-AP 6 402, 8 m 20% SF 96 auf Chromosorb P, Ø 20 mm, Strömungsgeschwindigkeit = 550 ml/min; N<sub>2</sub>; Temp. 200°C. — Elementaranalyse: Firma Dornis u. Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr.

Chemikalien: Palladium-acetylacetonat (Merck-Schuchardt); Triisopropylphosphan (Strem Chemicals); Allen (Deutsche Edelgas GmbH); Bis(dibenzylidenaceton)palladium<sup>6)</sup>, 1,1-Dimethylallen<sup>17)</sup> und 1,2-Cyclononadien<sup>18)</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

### Cooligomerisierung von Methylencyclopropan (I) mit Allen

a) *An einem „in situ“ hergestellten Pd<sup>0</sup>-Katalysator*: Zu einer gelben Suspension von 0.52 g (1.7 mmol) Palladium-acetylacetonat in 20 ml Benzol werden bei Raumtemp. 0.27 g (1.7 mmol) Triisopropylphosphan und 0.44 g (3.4 mmol) Ethoxydiethylaluminium gegeben, wobei sich der gebildete Pd<sup>0</sup>-Komplex mit schwach roter Farbe löst. Die Katalysatorlösung wird in einen 200-ml-V 2 A-Stahlautoklaven eingefüllt und bei –78°C 24.0 g (0.44 mol) **1** und 17.8 g (0.44 mol) Allen zugegeben. Anschließend wird der Autoklav langsam aufgeheizt. Bei 80°C setzt die Reaktion ein, wobei die Temp. schnell auf 145°C, der Druck auf max. 30 atm steigt. Nach 15 min ist die Temp. auf 100°C, der Druck auf 11 atm gefallen. Bei dieser Temp. wird weitere 2 h geschüttelt (Druck 4 atm), und bei Raumtemp. werden nach Ablassen des Überdrucks 50.5 g dunkelfarbige Flüssigkeit ausgefüllt, von der bei Sdp. bis 70°C/0.5 Torr 48 g farblose Flüssigkeit abdestilliert werden; es verbleiben 2.5 g zäher, schwarzer Rückstand.

Anschließende fraktionierende Destillation über eine 20-cm-Füllkörperkolonne liefert:

- 15.2 g vom Sdp. 78–80°C/760 Torr mit (GC) 96.6% Benzol und 2.4% **3** [d. s. 0.36 g (0.9%)];
- 16.1 g vom Sdp. 104°C/760 Torr<sup>10)</sup> mit (GC) 97.1% **3** [d. s. 15.6 g (38.7%)] und 1.8% Benzol. MS (70 eV): *m/e* = 94 (76%, M<sup>+</sup>). — IR- und <sup>1</sup>H-NMR-identisch mit Literaturangaben<sup>10)</sup>.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub> (94.2) Ber. C 89.28 H 10.72 Gef. C 89.13 H 10.68

- 9.0 g vom Sdp. 110–120°C/760 Torr mit (GC) 2.8% **3** [d. s. 0.25 g (0.6%)], 61.9% **2** [d. s. 5.61 g (23.4%)], 7.8% **5** [d. s. 0.70 g (4%)] und 26.0% **4** [d. s. 2.34 g (4.0%)].
- 3.5 g vom Sdp. 70°C/15 Torr mit (GC) 99.6% 1,3,5-Trimethylencycloheptan (**4**) [d. s. 3.49 g (5.9%)].

MS (70 eV): *m/e* = 134 (53%, M<sup>+</sup>). — IR (unverdünnt): 3065 (ν<sub>C–H</sub>), 1637 (ν<sub>C=C</sub>), 885 cm<sup>–1</sup> (δ<sub>C–H<sub>2</sub></sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, unverdünnt): τ = 5.25 (m, H<sub>wb</sub> = 6.5 Hz) + 5.28 (s; 6H, =CH<sub>2</sub>), 7.07 (m, H<sub>wb</sub> = 3 Hz; 4H, –CH<sub>2</sub>–), 7.78 (s; 4H, –CH<sub>2</sub>–).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.26 H 10.48

b) *An einem Bis(dibenzylidenaceton)palladium/Triisopropylphosphan-Katalysator*: Zu einer roten Suspension von 0.54 g (0.94 mmol) Pd(DBA)<sub>2</sub> in 10 ml Benzol werden bei Raumtemp. 0.15 g (0.94 mmol) P(iPr)<sub>3</sub> gegeben und ca. 15 min gerührt, bis der Katalysator mit gelb-roter Farbe vollständig in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird in einen 65-ml-V 4 A-Stahlautoklaven eingefüllt, und bei –78°C werden 8.0 g (0.15 mol) **1** und 5.9 g (0.15 mol) Allen zugegeben. Anschließend wird der Autoklav 4 h bei 100°C geschüttelt, wobei der Druck von 13 atm auf 4 atm absinkt. Nach Ablassen des Überdrucks werden 19.4 g dunkelfarbige Flüssigkeit ausgefüllt, von der 16.8 g farblose Flüssigkeit bei Sdp. Raumtemp./0.1 Torr abdestilliert werden; 2.6 g schwarzer, zäher Rückstand.

Fraktionierende Destillation über eine 20-cm-Drehbandkolonne liefert:

- 11.4 g vom Sdp. 20–36°C/15 Torr mit (GC) 54% Benzol; 17.4% **3** [d. s. 1.98 g (14.1%)], 27.3% **2** [d. s. 3.11 g (38.4%)] und 1.3% **5** [d. s. 0.15 g (0.75%)].
- 5.2 g vom Sdp. 70°C/15 Torr mit (GC) 98% **4** [d. s. 5.1 g (25.4%)].

*Codimerisierung von Methylencyclopropan (1) mit 1,1-Dimethylallen*

a) An einem *Bis(dibenzylidenacetone)palladium/Triisopropylphosphan-Katalysator*: In einem 200-ml-V 2 A-Stahlautoklaven wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von 0.92 g (1.6 mmol)  $\text{Pd}(\text{DBA})_2$  und 0.26 g (1.6 mmol) Triisopropylphosphan in 30 ml Benzol 6.8 g (0.10 mol) 1,1-Dimethylallen und 5.4 g (0.10 mol) **1** gegeben. Der verschlossene Autoklav wird 4 h bei  $100^{\circ}\text{C}$  geschüttelt. Die ausgefüllte Reaktionslösung ist schwarz. Sie wird fraktionierend destilliert, man erhält 33.1 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis  $25^{\circ}\text{C}/12$  Torr mit (GC) 0.5% **1**; 2.1% 1,1-Dimethylallen, 77.8% Benzol, 4.8% **2** [d. s. 1.6 g (30%)], 1.7% unbekannte Verbindung, 5.3% **7** [d. s. 1.7 g (14%)] und 1.8% **6** [d. s. 0.6 g (4.9%)]; Rest (6%) ca. 7 Peaks; anschließend gehen 6.1 g farblose Flüssigkeit vom Sdp.  $30-35^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr über, GC/MS: 9.4% **2** [d. s. 0.6 g (11%)], 4.1% unbekannte Verbindung [ $\text{M}^+ 122$ ,  $\text{M}^+$  nach Hydrierung 126], 32.1% **7** [d. s. 2.0 g (16.4%)];  $\text{M}^+ 122$ ,  $\text{M}^+$  nach Hydrierung 128]; 6.2% unbekannte Verbindung [ $\text{M}^+ 136$ ,  $\text{M}^+$  nach Hydrierung 142] und 40.1% **6** [d. s. 2.4 g (19.7%);  $\text{M}^+ 122$ ,  $\text{M}^+$  nach Hydrierung 126], Rest (8.1%) ca. 10 Peaks; 2.0 g schwarzer, zäher Rückstand.

Charakterisierung von **6** und **7** nach Abtrennung durch präp. GC:

*1-Isopropyliden-3-methylencyclopentan* (**6**): ca. 0.1 g; Reinheit (GC) 95.3%. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80 MHz):  $\tau = 5.12$  (m, Hwb = 7 Hz, 2H,  $=\text{CH}_2$ ); 7.13 (s, Hwb = 8 Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 7.75 (s, Hwb = 5 Hz, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ); 8.47 (s, Hwb = 6 Hz, 6H,  $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{14}$  (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 87.98 H 11.46

*2,5-Dimethyl-3-methylen-1,5-hexadien* (**7**): ca. 0.1 g; Reinheit (GC) 97.4%. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80 MHz):  $\tau = 4.88$  (s, Hwb = 3 Hz, 2H,  $\text{>C}=\text{CH}_2$ ); 5.08 (s, Hwb = 5 Hz, 2H,  $\text{>C}=\text{CH}_2$ ); 5.20 (m, Hwb = 7 Hz, 2H,  $\text{>C}=\text{CH}_2$ ); 7.06 (s, Hwb = 3 Hz, 2H,  $=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{I}}{\text{C}}=$ ); 8.18 (s, 3H,  $=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ); 8.37 (s, 3H,  $=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{14}$  (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.36 H 11.54

b) An einem „in situ“ hergestellten  $\text{Pd}^0$ -Katalysator: Eine Lösung von 0.40 g (1.3 mmol) Palladium-acetylacetonat, 0.21 g (1.3 mmol) Triisopropylphosphan und 0.34 g (2.6 mmol) Ethoxydiethylaluminium in 10 ml Benzol wird in einem 200-ml-V 2 A-Stahlautoklaven gefüllt und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  9.6 g (0.18 mol) **1** und 12.0 g (0.18 mol) 1,1-Dimethylallen zugegeben. Der verschlossene Autoklav wird 4 h bei  $100^{\circ}\text{C}$  geschüttelt, dann die braun-schwarze Reaktionslösung destilliert. Man erhält 25.2 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis  $25^{\circ}\text{C}/12$  Torr mit (GC) 4.5% **1** [d. s. 1.1 g (12.5%)]; 23.2% 1,1-Dimethylallen [d. s. 5.9 g (49%)], 35.7% Benzol, 16.1% **2** [d. s. 4.1 g (43%)]; 3.1% unbekannte Verbindung; 8.3% **7** [d. s. 2.1 g (11%)] und 3.6% **6** [d. s. 0.9 g (4.7%)]; Rest (5.4%) **6** unbekannte Peaks. Anschließend destillieren 4.4 g vom Sdp.  $40-90^{\circ}\text{C}/0.001$  Torr über mit (GC/MS): 9.1% **7** [d. s. 0.4 g (2%)]; 24.8% **6** [d. s. 1.2 g (6.3%)]; 2.4% ( $\text{M}^+ 176$ ); 3.6% ( $\text{M}^+ 176$ ); 3.1% ( $\text{M}^+ 176$ ); 4.0% ( $\text{M}^+ 204$ ); 4.4% ( $\text{M}^+ 204$ ); 9.8% ( $\text{M}^+ 204$ ); 3.6% ( $\text{M}^+ 204$ ); 5.4% ( $\text{M}^+ 204$ ) und 3.3% ( $\text{M}^+ 204$ ); Rest (26.6%) über 36 Peaks  $<1\%$ ; 1.6 g dunkelbrauner, zäher Rückstand.

*Codimerisierung von Methylencyclopropan 1 mit 1,2-Cyclononadien*

a) An einem „in situ“ hergestellten Katalysator: Zu einer Suspension von 0.52 g (1.7 mmol) Palladium-acetylacetonat in 10 ml Benzol werden bei Raumtemp. 0.27 g (1.7 mmol) Triisopropylphosphan und 0.44 g (3.4 mmol) Ethoxydiethylaluminium gegeben. Die Katalysatorlösung wird in einen 200-ml-Stahlautoklaven eingefüllt, und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  werden 4.5 g (0.084 mol) **1** und 10.3 g (0.084 mol) 1,2-Cyclononadien zugegeben. Nach 2 h Schütteln bei  $100^{\circ}\text{C}$  werden 23.4 g dunkel-farbige Flüssigkeit ausgefüllt. Anschließende Destillation ergibt: 10.3 g vom Sdp. bis Raumtemp./0.5 Torr mit (GC) 88.5% Benzol, 6.6% **2** [d. s. 0.68 g (15.0%)] und 2.7% 1,2-Cyclononadien; 10.0 g vom Sdp. bis  $85^{\circ}\text{C}/0.001$  Torr mit (GC) 15.9% 1,2-Cyclononadien, 61.5% **8** [d. s. 6.15 g (41.5%)], 14.4% **9** [d. s. 1.44 g (9.8%)], Rest 4 Peaks unbekannter Verbindungen mit 2.1%; 3.0%; 1.7%; 1.4%; 2.5 g dunkler, zäher Rückstand.



Charakterisierung von **8** und **9** nach Reinigung durch präp. GC:

0.2 g 2-(2-Methyl-2-propenyl)-1,3-cyclononadien (**8**), Reinheit (GC) 94.3%; Rest: 3 Peaks mit 1.3%, 3.1% und 1.3%. – MS (70 eV):  $m/e = 176$  (10%,  $M^+$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz, unverdünnt):  $\tau = 4.24$  (d,  $J = 11$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2\text{-CH=CH-}$ ), 4.40 (d, t,  $J = 11$  Hz,  $J = 7.5$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2\text{-CH=CH-}$ ), 4.60 (t,  $J = 8.5$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2\text{-CH=C-}$ ), 5.33 (m, Hwb = 8 Hz; 2H,  $\text{>C=CH}_2$ ), 7.33 (s; 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 7.8–8.1 (m; 4H,  $-\text{CH}_2\text{-CH=C}$ ), 8.33 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 8.4–8.7 (m; 6H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ ).

0.1 g 2-(2-Methyl-1-propenyl)-1,3-cyclononadien (**9**), Reinheit (GC) 72.5%; Rest: 6.1% **8** und 6 unbekannte Verbindungen mit 1.2%, 4.6%, 2.3%, 2.6%, 9.7% und 1.0%. – MS (70 eV):  $m/e = 176$  (43%,  $M^+$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  des **9**-Anteils (100 MHz, 50% in  $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 4.06$  (d,  $J = 10.5$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2\text{-CH=CH}$ ), 4.33 (d, t,  $J = 10.5$  Hz,  $J = 8$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2\text{-CH=CH}$ ), 4.37 (s; 1H,  $\text{>C-CH=C<}$ ), 4.57 (t,  $J = 8.5$  Hz; 1H,  $\text{CH}_2\text{-CH=C}$ ), 7.7–8.1 (m; 4H,  $-\text{CH}_2\text{-CH=C}$ ), 8.22 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 8.28 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 8.4–8.7 (m; 6H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ ).

b) An einem Bis(dibenzylidenaceton)palladium/Triisopropylphosphan-Katalysator: In einen 200-ml-V 4 A-Stahlautoklaven werden bei  $-78^\circ\text{C}$  nacheinander eine Lösung von 0.4 g (0.7 mmol)  $\text{Pd}(\text{DBA})_2$  und 0.11 g (0.7 mmol) Triisopropylphosphan in 10 ml Benzol, 17.8 g (146 mmol) 1,2-Cyclononadien und 7.9 g (146 mmol) **1** gegeben. Der Autoklav wird unter Schütteln 3 h auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt, anschließend werden 33.6 g dunkelbraune Lösung ausgefüllt. Destillation ergibt 18.5 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis  $30^\circ\text{C}/0.001$  Torr mit (GC) 10.8% **1** [d. s. 2.0 g]; 45.1% Benzol; 7.0% **2** [d. s. 1.3 g (16.4%)] und 37.1% 1,2-Cyclononadien [d. s. 6.9 g]; 12.6 g farblose Flüssigkeit vom Sdp.  $50\text{--}80^\circ\text{C}/0.001$  Torr mit (GC): 30.6% 1,2-Cyclononadien [d. s. 3.9 g]; 7.8% **8** [d. s. 0.98 g (9.6%)]; 1.3% **9** [d. s. 0.16 g (5.1%)]; 2.0% unbekannte Verbindung; 3.9% **10a**; 10.2% **10b**; 26.8% **10c** und 6.2% **10d** [d. s. 6.0 g **10**]; 1.6 g zäher, dunkler Rückstand.

Aus Fraktion 2 kristallisiert **10** nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemp. aus: 4.2 g farblose Kristalle, Schmp.  $68\text{--}77^\circ\text{C}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 244$  (31%,  $M^+$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}$  (244.4) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.21 H 11.38

## Literatur

- 1) H. Mittel.: P. Binger, A. Brinkmann und J. McMeeking, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1065.
- 2) P. Binger, M. Cetinkaya, M. J. Doyle, A. Germer und U. Schuchardt, in Fundamental Research In Homogeneous Catalysis, Vol. 3, S. 271, Plenum Press 1979.
- 3) <sup>3a)</sup> R. Noyori, Y. Kumagai, I. Omeda und H. Takaya, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4018 (1972). – <sup>3b)</sup> R. Noyori, M. Yamakawa und H. Takaya, Tetrahedron Lett. **1978**, 4823.
- 4) P. Binger und U. Schuchardt, Angew. Chem. **89**, 254 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 249 (1977).
- 5) R. Noyori, T. Odagi und H. Takaya, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5780 (1970).
- 6) T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnet und J. A. Ibers, J. Organomet. Chem. **65**, 253 (1974).
- 7) P. Binger und U. Schuchardt, unveröffentlicht.
- 8) A. Germer, U. Schuchardt und P. Binger, unveröffentlicht.
- 9) <sup>9a)</sup> P. Binger, Angew. Chem. **84**, 352 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 309 (1972). – <sup>9b)</sup> P. Binger, Synthesis **1973**, 427.
- 10) K. B. Wiberg, W. F. Bailey und M. E. Jason, J. Org. Chem. **41**, 2771 (1976).
- 11) I. R. Moore, R. D. Bach und Th. M. Ozretich, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5918 (1969).
- 12) K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 13) D. Henneberg, H. Damen und W. Schmöller, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 14) E. G. Hoffmann und G. Schroth, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 15) G. Schomburg und F. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 16) G. Schomburg und H. Kötter, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 17) T. L. Jacobs, E. G. Teach und D. Weiss, J. Am. Chem. Soc. **77**, 6254 (1955).
- 18) L. Skattebøl, Acta Chem. Scand. **17**, 1683 (1963).