

Reaktionen der Cyclopropene, IV¹⁾

Cyclooligomerisierung des 3,3-Dimethylcyclopropens an Palladium(0)-Katalysatoren

Paul Binger*, John McMeeking und Ulf Schuchardt*)

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

Eingegangen am 5. November 1979

3,3-Dimethylcyclopropen (**1**) wird an phosphan-freien Palladium(0)-Katalysatoren, wie Bis(1,5-cyclooctadien)palladium, Bis(dibenzylidenacetone)palladium oder einem „in situ“ aus Palladiumacetylacetonat und Ethoxydiethylaluminium hergestellten Katalysator, zum *trans*-Tricyclohexanderivat **2** und zu drei isomeren Tetrakisomocyclooctatetraenen (**4**) [**4a** (*anti, syn, anti*); **4b** (*anti, anti, anti*); **4c** (vermutlich *syn, anti, anti*)] cyclisiert. Dagegen erfolgt an tri-*sec*-alkylphosphan-modifizierten Palladium(0)-Katalysatoren (Pd/P = 1:1) in aromatischen Kohlenwasserstoffen glatt eine Cyclotrimerisierung von **1** zum *trans*- σ -Trishomobenzolderivat **3**. Andere Triorganylphosphan oder -phosphit/Palladium(0)-Katalysatoren bewirken eine uneinheitlichere Cyclooligomerisierung von **1**. Neben **2**, **3** und **4** entstehen auch **5** als weiteres Cyclotrimeres von **1** und höhere Oligomere. Auch das Palladium/Phosphan-Verhältnis sowie das Lösungsmittel können die Cyclotrimerisierung von **1** zu **3** beeinflussen.

Reactions of Cyclopropenes, IV¹⁾

Cyclooligomerisation of 3,3-Dimethylcyclopropene with Palladium(0) Catalysts

The cyclooligomerisation of 3,3-dimethylcyclopropene (**1**) with phosphane-free palladium(0) catalysts, e.g. bis(1,5-cyclooctadiene)palladium, bis(dibenzylideneacetone)palladium, or a catalyst prepared "in situ" from palladium acetylacetonate and ethoxydiethylaluminium, leads to the *trans*-tricyclohexane derivative **2** and to three isomeric tetrakisomocyclooctatetraene compounds (**4**) [**4a** (*anti, syn, anti*); **4b** (*anti, anti, anti*); **4c** (possibly *syn, anti, anti*)]. In contrast, a (tri-*sec*-alkylphosphane)palladium(0) catalyst (Pd/P = 1:1) cyclotrimerises **1** in aromatic hydrocarbons to give the *trans*- σ -trishomobenzene derivative **3** in over 90% yield. The cyclooligomerisation of **1** using other triorgano-phosphane or -phosphite/palladium(0) catalysts leads to a mixture of products. Besides **2**, **3**, and **4** a second cyclotrimer of **1** (**5**) and higher oligomers of **1** are produced. The cyclotrimerisation of **1** to **3** is also influenced by the Pd/phosphane ratio and the solvent used.

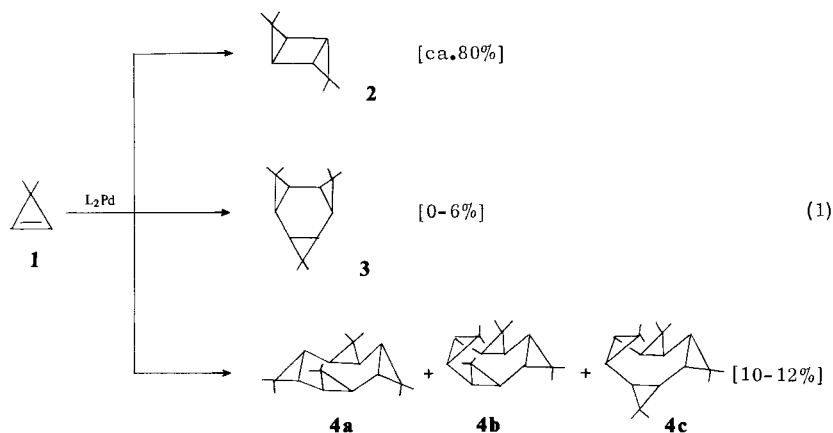
Cyclodimerisierungen von Cyclopropenen gelingen bei UV-Belichtung²⁾ und unter dem Einfluß von basischen (Zeolithen)³⁾, sauren^{1a)} sowie von Übergangsmetall-Katalysatoren^{4,5)}. Wir haben als Modellschubstanz für derartige Cycloadditionen das bequem darstellbare⁶⁾ und bis 100 °C stabile 3,3-Dimethylcyclopropen (**1**) verwendet und dessen

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

Cyclodimerisierung an Lewisäuren^{1a)} wie auch an triorganylphosphan-modifizierten Nickel(0)-Katalysatoren⁵⁾ durchgeführt. Demgegenüber beobachteten wir am Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0)-Katalysator eine nahezu quantitativ verlaufende Cyclotrimerisierung von **1** zum Hexamethyl-*trans*- σ -trishomobenzol **3**⁹⁾. Dieser Befund veranlaßte uns, allgemein die Cyclooligomerisierung von **1** an Palladium(0)-Katalysatoren zu untersuchen. Dabei sollte der Einfluß von weiteren am Palladium gebundenen Liganden, insbesondere von Art und Zahl der Triorganylphosphane, sowie des Lösungsmittels auf den Verlauf der Reaktion überprüft werden. Die Ergebnisse dieser Studien geben wir im folgenden bekannt.

Cyclooligomerisierung von 3,3-Dimethylcyclopropen (**1**) an phosphanfreien Palladium(0)-Katalysatoren

In Anwesenheit einer phosphan- bzw. phosphit-freien Palladium(0)-Verbindung reagiert 3,3-Dimethylcyclopropen (**1**) bei Raumtemperatur und darunter spontan und unter z. T. erheblicher Wärmeentwicklung. Hauptprodukt dieser katalytisch verlaufenden Cyclooligomerisierung ist ein Cyclodimeres, 3,3,6,6-Tetramethyl-*trans*-tricyclo-[3.1.0.0^{2,4}]hexan (**2**) (Ausb. ca. 80%). Daneben entstehen zu ca. 10–12% Cyclotetramere von **1**, isomere Tetrakis- σ -homocyclooctatetraene (3,3,6,6,9,9,12,12-Octamethylpentacyclo[9.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodecan) (**4**) und zu ca. 5–10% nicht destillier- bzw. sublimierbare höhere Cyclooligomere, deren Konstitution nicht bestimmt wurde. Im Falle des Bis(dibenzylidenaceton)palladiums [Pd(DBA)₂] konnte außerdem **3** zu ca. 6% nachgewiesen werden.



L = DBA (Dibenzylidenaceton); 1,5-COD (1,5-Cyclooctadien), NB (Norbornen)

4 tritt als Gemisch der drei Isomeren **4a–c** auf, welches zum überwiegenden Teil (80–98%) aus **4b** besteht. **4b** läßt sich durch Umkristallisieren aus Benzol/Pentan (1:2) rein isolieren. Es zeigt im ¹H-NMR-Spektrum im Bereich von $\tau = 8.56–9.02$ sechs Singulets für die acht Methylgruppen im Verhältnis 1:2:2:2:1:1:1, die acht Ringprotonen treten als Multipletts in zwei Gruppen mit je vier Protonen bei $\tau = 8.8–9.0$

und 9.5–9.85 auf. Daraus ergibt sich nur eine Inäquivalenz der Ringprotonen. Die *anti,anti,anti*-Struktur **4b** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt⁷⁾.

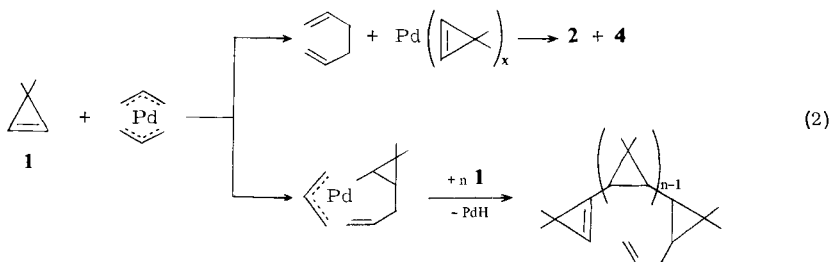
Das Isomere **4a**, das an einem $(n-C_4H_9)_3P$ /Palladium(0)-Katalysator als Hauptprodukt im Tetramerenbereich auftritt (vgl. S. 2376), ist im Gegensatz zu **4b** und **c** in Diethylether schwerlöslich und kann deshalb leicht von diesen abgetrennt werden. Es zeigt im 1H -NMR-Spektrum nur zwei Singulets bei $\tau = 8.93$ und 8.95 für die Methylprotonen und ein scharfes Singulett bei $\tau = 9.80$ für die acht Ringprotonen. Dieses signalarme Spektrum spricht für ein hochsymmetrisches Molekül und ist nur mit der *anti,syn,anti*-Struktur **4a** zu vereinbaren.

4c bildet sich aus **1** zu weniger als 1% und konnte deshalb nur durch GC/MS-Kopplung nachgewiesen werden. Wir vermuten, daß es sich hierbei um das *syn,anti,anti*-Isomere **4c** handelt, da Betrachtungen an einem Dreidingmodell zeigen, daß sich bei allen anderen denkbaren Isomeren die geminalen Methylgruppen zu nahe kommen.

Bisher ist nur das *anti,syn,anti*-Octachlortetrakis- σ -homooctatetraen beschrieben, das aus Cyclooctatetraen durch Dichlorcarben-Addition gewonnen wurde^{8,9)}. Andere Isomere sollen aus sterischen Gründen nicht gebildet werden können⁸⁾, was jetzt mit dem Auffinden von **4b** unwahrscheinlich geworden ist.

Als Katalysatoren für die Cyclooligomerisierung von **1** zu **2** und **4** (Gl. 1) haben wir neben $Pd(DBA)_2$ noch Bis(1,5-cyclooctadien)palladium [$Pd(COD)_2$], Tris(norbornen)palladium [$Pd(NB)_3$] oder einen „in situ“ aus Palladium-acetylacetonat und Ethoxydiethylaluminium im Molverhältnis 1:2 gewonnenen Katalysator eingesetzt. Mit $Pd(DBA)_2$ wurden die Katalysen bei 20–50°C durchgeführt, mit $Pd(COD)_2$ oder $Pd(NB)_3$ gelingen die Reaktionen auch noch bei –30°C. Durchschnittlich wurden 100–400 mol **1** pro mol Pd umgesetzt, ohne daß eine Optimierung angestrebt wurde.

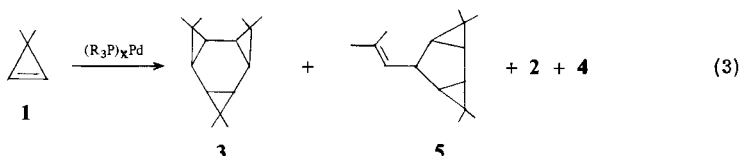
Mit Bis(η^3 -allyl)palladium reagiert **1** ab –20°C. Hierbei entstehen jedoch neben ca. 58% **2** und 4% **4** auch ca. 34% nicht destillier- und sublimierbare höhere Oligomere von **1**. Wir vermuten daher, daß **1** an diesem Katalysator nach zwei verschiedenen Wegen reagiert. Verdrängung des Allylliganden unter Abspaltung von Biallyl führt zu einem Palladium(0)-Katalysator, an dem die Cyclooligomerisierung von **1** analog Gl. (1) fortschreiten kann. 1,2-Addition der Metall- η^1 -allylbindung an die C=C-Doppelbindung von **1** ergibt dagegen den (2-Allyl-3,3-dimethylcyclopropyl)palladium-Komplex und fortlaufende Einschlebung von **1** schließlich offenkettige Oligomere von **1**.



Diese Annahme wird durch das Verhalten anderer Pd^{II} -Katalysatoren, wie z. B. $(CH_3CN)_2PdCl_2$ bestätigt, die praktisch nur höhere Oligomere von **1** liefern.

Cyclootrimerisierung von 3,3-Dimethylcyclopropen (**1**) an triorganylphosphan- bzw. -phosphit-modifizierten Palladium(0)-Katalysatoren

Im Gegensatz zu den phosphanfreien Palladiumkatalysatoren bewirken triorganylphosphan- oder -phosphithaltige Palladium(0)-Verbindungen eine bevorzugte Trimerisierung von **1** zum Hexamethyl-*trans*- σ -trishomobenzol **3**. Als Pd⁰-Quelle dient dabei Pd(DBA)₂ oder eine „in situ“ aus Pd-Acetylacetonat und Ethoxydiethylaluminium hergestellte Pd⁰-Verbindung. Die Ausbeute an **3** hängt deutlich von der Art der am Phosphor gebundenen Organylreste, von der Zahl der Phosphorliganden sowie vom verwendeten Lösungsmittel ab; sie ist besonders hoch mit Tri-*n*-butyl- oder Tri-*sec*-alkylphosphanen als steuernde Liganden (siehe Tab. 1 – 3). Im allgemeinen laufen diese Cyclooligomerisierungen bei 20 – 30 °C zügig ab, nur bei PR₃/Pd-Verhältnissen > 3 muß bei erhöhter Temperatur (ca. 40 °C) gearbeitet werden.



R = Alkyl, Aryl, Alkoxy; Aryloxy
x = 1-4

In Benzol kann man an den genannten Trialkylphosphan-Pd⁰-Katalysatoren (Molverh. Pd: R₃P = 1:1) **3** mit 90 bis 100% Ausbeute erhalten (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. Cyclooligomerisierung von **1** an Triorganylphosphan(phosphit)-modifizierten Pd⁰-Katalysatoren; Produktverteilung in Abhängigkeit vom Organylrest am Phosphor^{a)}

| Kat. ^{b)} PR ₃ ^{c)} | Umsatz von 1 [%] | Reaktionsprodukte [% GC] | | | | | | höhere Oligomere ^{d)} | | |
|--|--|--------------------------|----------|----------|----------|---------------|-------------|--------------------------------|---|------|
| | | 2 | 3 | 5 | 4 | Isomerenverh. | | | | |
| | | | | | | 4a | 4b | 4c | | |
| A | P(<i>n</i> Bu) ₃ | 87 | 3.0 | 91.2 | 0 | 5.7 | 84 | 12 | 4 | 0 |
| B | P(<i>n</i> Bu) ₃ | 96 | 1.0 | 96.4 | 0 | 1.0 | 71 | 29 | 0 | 1.6 |
| A | P(<i>i</i> Pr) ₃ | 97 | 0 | 100 | 0 | 0 | — | — | — | 0 |
| B | P(<i>i</i> Pr) ₃ | 94 | 0 | 100 | 0 | 0 | — | — | — | 0 |
| A | P(<i>c</i> -C ₆ H ₁₁) ₃ | 97 | 0 | 95 | 0 | 0 | — | — | — | 5 |
| B | P(<i>c</i> -C ₆ H ₁₁) ₃ | 96 | 0 | 96 | 0 | 0 | — | — | — | 4 |
| A | P(<i>t</i> Bu) ₂ (<i>i</i> Pr) | 88 | 0 | 98.6 | 0 | 0 | — | — | — | 1.4 |
| A | P(<i>t</i> Bu) ₃ | 93 | 60.8 | 13.4 | 0.8 | 5.8 | 11 | 83 | 6 | 19.2 |
| B | P(<i>t</i> Bu) ₃ | 100 | 74.2 | 21.7 | 1.3 | 2.8 | 27 | 67 | 6 | 0 |
| A | PPh ₃ | 90 | 5.0 | 89.4 | 0 | 4.2 | nicht best. | | | 1.4 |
| A | P(OPh) ₃ | 91 | 10.0 | 61.4 | 2.3 | 4.1 | nicht best. | | | 22.2 |
| A | TOPP | 93 | 6.1 | 85.6 | 3.6 | 2.0 | nicht best. | | | 2.7 |

^{a)} Es wurden jeweils 8.0 g (0.118 mol) **1** in 10 ml Benzol bei 22 – 35 °C (Selbsterwärmung) an 1.0 mmol Katalysator umgesetzt. – ^{b)} A = Pd(DBA)₂ + äquimolare Menge PR₃; B = Pd(acac)₂ (1 mmol) + PR₃ (1 mmol) + Et₂Al(OEt) (2 mmol). – ^{c)} TOPP = Tris(*o*-phenylphenyl)phosphit. – ^{d)} Bei Temperaturen > 150 °C/0.1 Torr nicht destillier- bzw. sublimierbar.

Während Triisopropylphosphan als steuernder Ligand ausschließlich **3** liefert, werden mit Tri-*n*-butylphosphan noch bis zu 3% **2** und bis zu 6% **4** gebildet, wobei besonders auffällt, daß im Tetramerenbereich das Isomere **4a** und nicht, wie an den phosphanfreien Pd⁰-Katalysatoren, **4b** bevorzugt entsteht. Zusatz von Phosphorverbindungen mit größeren π -Acceptoreigenschaften wie Triphenylphosphan, Triphenylphosphit oder Tris(*o*-phenylphenyl)phosphit (TOPP) zur Pd⁰-Verbindung im Molverhältnis 1 : 1 bewirkt, daß der **3**-Anteil im Produktgemisch deutlich sinkt; dafür werden verstärkt **2** und **4** gebildet, auch nicht destillier- bzw. sublimierbare höhere Oligomere treten auf. Zusätzlich entsteht an diesen Katalysatoren zu 2–4% ein neues Trimeres, das 1-(2-Methyl-1-propenyl)- σ -bishomocyclopentadien-Derivat **5** (vgl. Tab. 1). Wie schon öfters beobachtet^{10,11}), fällt Tri-*tert*-butylphosphan als steuernder Ligand völlig aus der Reihe, da hierbei **1** mit 60–74% Ausbeute zu **2** dimerisiert wird; Cyclotrimerisierung zu **3** tritt nur noch zu 13–21% auf, daneben entstehen in geringen Anteilen auch **4** und **5**.

Neben der Art des an Phosphor gebundenen Organylrestes beeinflusst auch das Molverhältnis Pd/PR₃ den Verlauf der Cyclooligomerisierung von **1**. Am Beispiel des Tri-*tert*-butyl- und Triphenylphosphans zeigte sich, daß mit Zunahme des Pd/PR₃-Verhältnisses von 1:1 zu 1:4 der Anteil an **3** im Produktgemisch größer wird (vgl. Tab. 2). Mit Triphenylphosphan erhält man am Pd(PPh₃)₄-Katalysator praktisch ausschließlich **3** in quantitativer Ausbeute.

Tab. 2. Cyclooligomerisierung von **1** an Triorganylphosphan-modifizierten Pd⁰-Katalysatoren; Produktverteilung in Abhängigkeit vom Molverhältnis Pd: PR₃^{a)}

| Katalysator ^{b)} Typ | PR ₃ | Pd: P | Reaktions- temp. [°C] | Umsatz von 1 [%] | Reaktionsprodukte [% GC] | | | | höhere Olig. ^{c)} |
|----------------------------------|------------------------------------|-------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------|----------|----------|-------------------------------|
| | | | | | 2 | 3 | 5 | 4 | |
| A | Ph ₃ P | 1:1 | 22–35 | 90 | 5.0 | 89.4 | 0 | 4.2 | 1.4 |
| A | Ph ₃ P | 1:2 | 22–35 | 76 | 0.6 | 95.5 | 0 | 0 | 3.9 |
| A | Ph ₃ P | 1:4 | 40–45 | 100 | 0 | 95.5 | 0 | 0 | 4.5 |
| | Pd(PPh ₃) ₄ | 1:4 | 40–45 | 100 | 0 | 100.0 | 0 | 0 | 0 |
| A | P(<i>t</i> Bu) ₃ | 1:1 | 22–43 | 93 | 60.8 | 13.4 | 0.8 | 5.8 | 19.2 |
| A | P(<i>t</i> Bu) ₃ | 1:2 | 22–35 | 80 | 39.8 | 55.0 | 4.5 | 0.8 | 0 |
| A | P(<i>t</i> Bu) ₃ | 1:4 | 22–30 | 67 | 24.4 | 62.0 | 10.5 | 3.0 | 0 |

^{a)} Es wurden jeweils 8.0 g (0.118 mol) **1** in 10 ml Benzol an 1.0 mmol Katalysator umgesetzt; Reaktionszeit: 3–4 h. – ^{b)} A = Pd(DBA)₂ + 1–4 PR₃. – ^{c)} Bei Temperaturen > 150°C/0.1 Torr nicht destillier- bzw. sublimierbar.

Bei der Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf die Cyclotrimerisierung von **1** zu **3** wurde als Katalysator vor allem die Kombination Pd(DBA)₂ bzw. „in situ“ gewonnene Pd⁰-Verbindung/P(*i*Pr)₃ im Molverhältnis 1:1 verwendet, da sich dieses System als das wirksamste für die Gewinnung von **3** erwies. In der Reihe der zunehmenden Polarität der Lösungsmittel Benzol, Diethylether, Aceton sinkt die Ausbeute an **3** von 100 auf 74%, gleichzeitig steigt der Cyclodimeren-Anteil **2** von 0 auf 25% (vgl. Tab. 3). Noch deutlicher zeigt sich dieser Lösungsmiteleinfluß, wenn man Tri-*n*-butylphosphan als steuernden Liganden verwendet. Der **3**-Anteil sinkt in siedendem Diethylether auf 7% gegenüber 96% in Benzol. Gleichzeitig werden 50% **2** und 16.5% **4a** gebildet (siehe Exp. Teil, S. 2381). Allgemein wird der Trend zur Bildung von **2** noch verstärkt, wenn

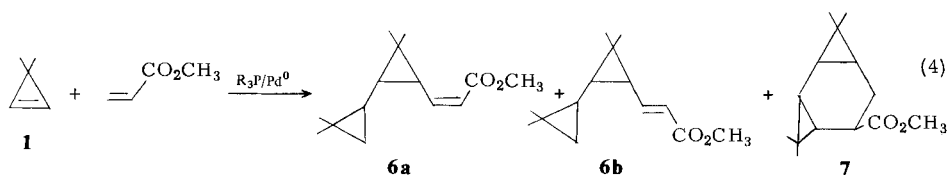
man als Lösungsmittel α,β -ungesättigte Ester wie z. B. Acrylsäure-methylester (AME) verwendet, die eine hohe Tendenz zur π -Komplexbildung mit Palladium(0) besitzen^{12,13}. Aus diesen Ergebnissen kann abgeleitet werden, daß die Pd⁰-katalysierte Cyclotrimerisierung von **1** stufenweise über verschiedene Palladiacycloalkane erfolgt, wobei die Ringerweiterung durch geeignete Lösungsmittel, wie Aceton oder Acrylsäure-methylester, unterbrochen werden kann, ohne daß die Wirksamkeit des Katalysators beeinträchtigt wird (siehe auch folgende Seite).

Tab. 3. Cyclooligomerisierung von **1** am Pd⁰/P(iPr)₃-Katalysator; Produktverteilung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel^{a)}

| Kat. b) | Lösungs- mittel ^{c)} | Umsatz von 1 [%] | Reaktionsprodukte [% GC] | | | | höhere Oligomere | andere |
|---------|----------------------------------|----------------------------|--------------------------|----------|----------|----------|---------------------|---------------------------------|
| | | | 2 | 3 | 5 | 4 | | |
| A | Benzol | 97 | 0 | 100 | 0 | 0 | 0 | — |
| B | Benzol | 94 | 0 | 100 | 0 | 0 | 0 | — |
| A | Et ₂ O | 98 | 1.3 | 98.7 | 0 | 0 | 0 | — |
| A | Aceton | 99 | 24.4 | 74.4 | 0 | 1.2 | 0 | — |
| A | AME | 82 | 64.4 | 2.8 | 2.0 | 4.6 | 13.8 | 12.4 Cotrimere ^{d)} |
| B | AME | 99 | 55.4 | 33.5 | 1.5 | 0 | 0 | 9.6 Cotrimere ^{e)} |

a) Es wurden jeweils 8.0 g (0.118 mol) **1** in 20 ml Lösungsmittel bei 22–35 °C (Selbsterwärmung) an ca. 1 mmol Katalysator umgesetzt. — b) A = Pd(DBA)₂ (1 mmol) + P(iPr)₃ (1 mmol); B = Pd(acac)₂ (1 mmol) + P(iPr)₃ (1 mmol) + Et₂Al(OEt) (2 mmol). — c) AME = Acrylsäure-methylester. — d) 44.7% **6a**; 41.3% **6b**; 14.0% **7**. — e) 39.1% **6a**; 42.5% **6b**; 18.4% **7**.

Bei der Verwendung von AME als Lösungsmittel wird in geringem Umfang auch die Bildung von Cotrimeren aus 1 mol AME und 2 mol **1** beobachtet. Es entstehen mit ca. 10% Ausbeute die beiden offenkettigen Produkte **6a**, **b** und das gemischte Cyclotrimer **7** (vgl. Gl. 4). **6** und **7** werden jedoch an Trialkylphosphin-modifizierten Nickel(0)-Katalysatoren in wesentlich höheren Ausbeuten gewonnen¹⁴.



Die Konstitution von **6** und **7** ergibt sich aus deren spektroskopischen Daten (vgl. exp. Teil). Alle drei Verbindungen besitzen die massenspektroskopisch bestimmte Molekülmasse 222. **6a** und **b** unterscheiden sich durch die Stereochemie an der C=C-Doppelbindung (*cis* in **6a**: IR: 1615 und 710 cm⁻¹; ¹H-NMR: *J* = 10.5 Hz; *trans* in **6b**: IR: 1630 und 980 cm⁻¹; ¹H-NMR: *J* = 15.5 Hz).

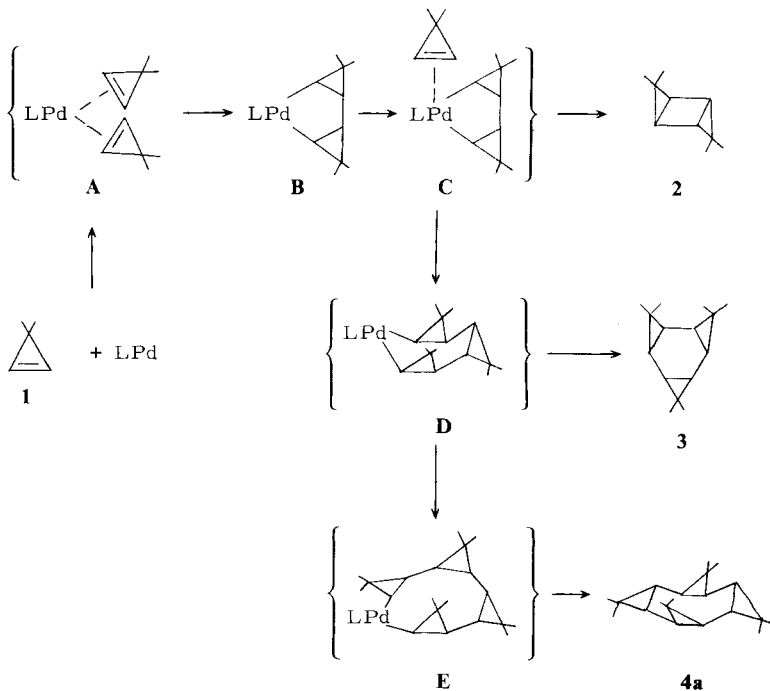
Demgegenüber handelt es sich bei **7** um ein *trans*- σ -Bishomo-1,3-cyclohexadien-Derivat. Die *trans*-Stellung der beiden Cyclopropanringe zueinander wie auch die *trans*-Stellung der Methoxycarbonylsubstituenten zum benachbarten Dreiring geht eindeutig aus dem ¹H-NMR-Spektrum hervor (vgl. exp. Teil).

Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus

Die palladium(0)-katalysierte Cyclooligomerisierung von **1** verläuft wahrscheinlich stufenweise, wobei dem Palladiacyclopentan-Derivat **B**, entstanden aus dem Bis- π -Komplex **A** durch oxidative Kupplung, eine Schlüsselrolle zukommt. In Abwesenheit eines Phosphan- oder Phosphit-Liganden erfolgt unter dem Einfluß von weiterem **1** aus **B** über **C** bevorzugt reduktive Eliminierung zu **2**. Dagegen bewirken Phosphan- oder Phosphit-Liganden am Palladium hauptsächlich bis ausschließlich Einschlebung von **1** in eine Pd–C-Bindung von **C**. Der gleiche Effekt wurde bei der Trimerisierung von Methylcyclopropan an Triorganylphosphan/Nickel(0)-Katalysatoren beobachtet¹⁰. Aus dem resultierenden Palladiacycloheptan-Derivat **D** entsteht **3** durch reduktive Eliminierung. Die Bildung der isomeren Cyclotetramerisate **4** verläuft offensichtlich verschiedenartig.

4a, das nur an tri-n-butylphosphan-modifizierten Palladium(0)-Katalysatoren als Hauptprodukt im Tetramerenbereich gewonnen werden kann, entsteht wahrscheinlich aus dem Palladiumkomplex **D** durch 1,2-Addition von **1** in eine Pd–C-Bindung über das Palladiacyclononan-Derivat **E**. Diese 1,2-Additionen erfolgen aus sterischen Gründen offenbar so, daß im Metallacycloalkan-Derivat zwei benachbarte Dreiringe *trans* zueinander stehen. Für die Bildung von **4b** an phosphanfreien Palladium(0)-Katalysatoren haben sich noch keine gesicherten Hinweise ergeben.

Schema: Vorschlag zum Verlauf der Cyclooligomerisierung von **1** an Pd⁰-Katalysatoren



Für die Palladiumkomplexe **B** und **D** existieren analoge Nickelacyclopentan-¹⁵⁾ und Rhodiacycloheptan-Derivate¹⁶⁾, die durch oxidative Kupplung von **1** an geeigneten Nickel(0)- bzw. Rhodium(I)-Verbindungen erhalten wurden. Sowohl das Nickelacyclopentan-Derivat¹⁷⁾ wie auch das Rhodiacycloheptan-Derivat¹⁶⁾ liefern unter reduktiver Eliminierung **2** bzw. **3**.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. — IR¹⁸⁾: Perkin Elmer 125 und 521. — MS¹⁹⁾: Varian-MAT CH5 bei 70 eV. — ¹H-NMR²⁰⁾: Varian A 60 und HA 100; Bruker WP 80 (Tetramethylsilan als interner Standard). — GC analytisch²¹⁾: Carlo Erba, 25-m-Kapillarsäule OV 101, Trägergas Argon, Temp. 60–220 °C (Heizrate 4 °C/min); präparativ²²⁾: APG, Firma Hupe und Busch, 6 m (Ø 20 mm) 20% SE 30 auf Chromosorp P; 170 °C; 650 ml/min N₂. — C/H-Analysen: Firma Dornis u. Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr.

Chemikalien: Tributylphosphan und Triphenylphosphit (Aldrich-Europe), Triisopropylphosphan, Tricyclohexylphosphan und Tri-2-biphenylphosphit (Strem Chemicals), Triphenylphosphan und Acrylsäure-methylester (BASF) sowie Palladium-acetylacetonat (W. C. Heraeus GmbH, Hanau).

Nach Literaturvorschriften wurden hergestellt: 3,3-Dimethylcyclopropan (**1**)⁶⁾, Pd(DBA)₂¹³⁾; Bis(π -allyl)palladium²³⁾, Di-*tert*-butylisopropylphosphan²⁴⁾, Tri-*tert*-butylphosphan²⁵⁾.

Cyclooligomerisierungen von 3,3-Dimethylcyclopropen (1) an phosphanfreien Pd-Katalysatoren

3,3,6,6-Tetramethyl-trans-tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan (**2**) und 3,3,6,6,9,9,12,12-Octamethylpentacyclo[9.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodecan (**4**)

a) Mit Pd(DBA)₂: Zu einer Suspension von 0.77 g (1.34 mmol) Pd(DBA)₂ (DBA = Dibenzylidenacetone) in 20 ml Benzol werden bei Raumtemp. in 45 min 8.0 g (0.118 mmol) — 78 °C kaltes **1** getropft. Die Reaktion ist stark exotherm, zur Vermeidung von Temperaturen über 45 °C wird zeitweise mit kaltem Wasser gekühlt. Die weinrote Farbe des Katalysators ändert sich während der Reaktion nicht. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, danach destilliert. Man erhält 23.67 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis 25 °C/0.1 Torr mit (GC) 71.8% Benzol, 25.8% **2** [6.1 g (76.4%)] und 2.1% **3** [0.50 g (6.2%)]. Aus dem Rückstand (2.4 g) lassen sich bei 120 °C/0.1 Torr 0.98 g **4** (12.3%) der Isomerenzusammensetzung (GC) 1.6% **4a**, 96.4% **4b** und 2% **4c** heraussublimieren. Der zurückgebliebene, dunkelrote Katalysator ist zur weiteren Cyclodi- bzw. Cyclotetramerisierung von **1** unvermindert aktiv.

2 kann durch fraktionierende Destillation in reiner Form erhalten werden; Sdp. 41 °C/12 Torr; MS, ¹H- und ¹³C-NMR siehe Lit.¹⁷⁾.

0.89 g 100proz. (GC) **4b** gewinnt man in farblosen Nadeln durch Umkristallisieren aus Benzol/Pentan (1:2); Schmp. 136 °C. — MS (70 eV): *m/e* = 272 (3%, M⁺). — IR (KBr): 1368, 1382 cm⁻¹ (δ_{CH_3}). — ¹H-NMR (100 MHz, C₂D₆): τ = 8.56 (s; 3 H, CH₃); 8.78 (s; 6 H, CH₃); 8.88 (s; 6 H, CH₃); 8.92 (s; 3 H, CH₃), 8.97 (s; 3 H, CH₃); 9.02 (s; 3 H, CH₃); darunter 8.8–9.0 (m; 4 H, >CH); 9.5–9.85 (m; 4 H, >CH).

C₂₀H₃₂ (272.5) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 87.96 H 11.90

b) Mit Bis(η^3 -allyl)palladium: Zu einer Lösung von 0.13 g (0.69 mmol) Bis(η^3 -allyl)palladium in 17 ml Diethylether werden bei –20 °C im Verlauf von 1.5 h 12.8 g (0.188 mol) **1** getropft. Bei konstanter Badtemp. von –20 °C erwärmt sich die Reaktionslösung dabei auf –15 °C. Nach Beendigung des Zutropfens läßt man die Lösung im Verlauf von 3 h auf Raumtemp. kommen und destilliert unter Normaldruck bei 35–37 °C 9.1 g reinen (GC) Diethylether ab. Bei Raumtemp./0.1 Torr können dann 7.9 g farblose Flüssigkeit mit (GC) 4.6% Diethylether und 93.1% **2**

[7.35 g (57.4%)] gewonnen werden. Aus dem dunklen, zähfesten Rückstand lassen sich bei 150°C/0.1 Torr 0.27 g (3.4%) farbloser Feststoff mit (GC) 4.5% **4a** und 95.5% **4b** heraussublimieren. Der Rückstand (4.43 g) enthält neben wenig (ber. 0.07 g) fein dispergiertem Palladium ca. 4.3 g (34%) Polymere von **1**.

c) *Mit Pd(COD)₂*: Darstellung der Katalysatorlösung²⁴): 0.59 g (2.1 mmol) CODPdCl₂ (COD = 1,5-Cyclooctadien) werden in 30 ml Diethylether aufgeschlämmt, 6 ml COD zugegeben und die Suspension unter Einleiten von Ethylen auf -40°C abgekühlt. Im Verlauf von 1 h wird nun die Lösung von 0.25 g (2.1 mmol) Dilithium-cyclooctatetraenid in 30 ml Diethylether zugetropft, wobei weiter Ethylen durch die Lösung geleitet wird. Man läßt 1 h bei -40°C nachreagieren und kühlt dann über Nacht auf -78°C, um das gebildete LiCl vollständig abzuschneiden. Die Lösung wird dann bei -40°C unter Ethylenatmosphäre vom LiCl abfiltriert. Man erhält ca. 65 ml einer gelben Lösung von Pd(COD)₂ und überschüssigem COD.

10 ml dieser Katalysatorlösung [ca. 0.3 mmol Pd(COD)₂] werden bei -30°C mit weiteren 10 ml Diethylether verdünnt und im Verlauf von 1 h 8.0 g (0.118 mol) **1** zugetropft. Bei konstanter Badtemp. von -30°C erwärmt sich die Reaktionslösung dabei auf -28°C. Nach Beendigung des Zutropfens läßt man die Lösung im Verlauf von 3 h auf Raumtemp. kommen und rührt bei dieser Temp. weitere 2 h. Anschließende Destillation ergibt 15.4 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis 25°C/0.1 Torr mit (GC) 45.0% Diethylether, 43.8% **2** [6.73 g (84.1%)] und 8.1% COD. Aus dem Rückstand lassen sich bei 150°C/0.1 Torr noch 0.51 g (6.4%) **4** mit (GC) 1.4% **4a**, 98.3% **4b** und 0.2% **4c** heraussublimieren. Zurück bleiben 1.8 g schwarzer, zähfester Rückstand.

Cyclotrimerisierung von 3,3-Dimethylcyclopropen (1) an phosphan- bzw. phosphithaltigen Pd-Katalysatoren

Hexamethyl-trans-σ-trishomobenzol 3: Die Suspension von 0.68 g (1.2 mmol) Pd(DBA)₂ in 20 ml Benzol wird mit 0.19 g (1.2 mmol) Triisopropylphosphan versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt, wobei die Palladiumverbindung mit gelbroter Farbe in Lösung geht. In 45 min werden 16 g (0.236 mol) -78°C kaltes **1** zugetropft, wobei die Temperatur der Reaktionslösung durch Wasserkühlung bei maximal 45°C gehalten wird. Die jetzt hellgelbe Lösung wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann destilliert. Nach Abziehen von 17.9 g Benzol (Sdp. bis 25°C/0.1 Torr) erhält man 15.6 g 99.2proz. (GC) **3** (97%) vom Sdp. 45–50°C/0.1 Torr, das in der Vorlage kristallisiert; Schmp. 38°C. Der zurückbleibende, wieder rote, pulverige Katalysator ist für weitere Cyclotrimerisierungen von **1** aktiv. – IR-, MS- und ¹H-NMR-Spektren siehe Lit.⁵).

Anmerkungen:

a) Anstelle des oben genannten Katalysators kann auch eine Mischung von 0.35 g (1.15 mmol) Pd(acac)₂, 0.184 g (1.15 mmol) Triisopropylphosphan und 0.30 g (2.3 mmol) Ethoxydiethylaluminium in 20 ml Benzol verwendet werden, die **1** unter gleichen Reaktionsbedingungen in ebenfalls praktisch quantitativer Ausb. in **3** überführt.

b) Die Ergebnisse der Cyclooligomerisierungen von **1** an den oben verwendeten Pd⁰-Katalysatoren, die in Diethylether oder Aceton unter sonst analogen Versuchsbedingungen durchgeführt wurden, sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Produktverteilung in Abhängigkeit vom Organylrest am Phosphor: Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 1.0 mmol Pd(DBA)₂ und 1.0 mmol eines Triorganylphosphans oder -phosphits (siehe Tab. 1) in 10 ml Benzol werden bei Raumtemp. in 1 h 8.0 g (0.118 mol) -78°C kaltes **1** getropft, wobei sich die Lösung auf ca. 35°C erwärmt. Nach weiteren 3 h Rühren bei Raumtemp. werden alle bis Sdp. 50°C/0.1 Torr flüchtigen Bestandteile abdestilliert und die Anteile an **2**, **3** und **5** mittels GC bestimmt (siehe Tab. 1). Aus dem meist zähen, dunkelbraunen Rückstand wird **4** bei 120°C/0.1 Torr heraussublimiert und dessen Zusammensetzung gaschromatographisch bestimmt (Tab. 1).

Das bei der Verwendung von Tri-*tert*-butylphosphan oder Phosphiten in kleinen Mengen gebildete 3,3,7,7-Tetramethyl-5-(2-methyl-1-propenyl)-trans-tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan (**5**) wurde mittels präp. GC in reiner Form gewonnen. – MS-, IR- und ¹H-NMR-Spektren übereinstimmend mit authentischer Probe^{1b}).

Anmerkung: Anstelle von Pd(DBA)₂/R₃P wurde in obigem Versuch auch 1.0 mmol Palladium-acetylacetonat, 1.0 mmol Triorganylphosphan- bzw. -phosphit und 2.0 mmol Ethoxydiethylaluminium als Katalysator eingesetzt.

Gewinnung von 4a: Zur gelben Suspension von 0.32 g (1.05 mmol) Pd(acac)₂ in 20 ml Diethylether werden bei Raumtemp. 0.21 g (1.04 mmol) Tri-*n*-butylphosphan und 0.34 g (2.61 mmol) Ethoxydiethylaluminium gegeben. Die jetzt hellrote Katalysatorlösung wird nach Zugabe von ca. 0.1 ml 1 auf schwachen Etherrückfluß erwärmt, dann werden im Verlauf von 2 h 8.0 g (0.118 mol) **1** zugetropft. Man hält die Lösung weitere 2 h auf Etherrückfluß, läßt dann erkalten und filtriert den gebildeten Niederschlag von 1.34 g 98.2proz. (GC) **4a** [1.32 g (16.5%)] ab. Das klare Filtrat wird destilliert: Es gehen bis Raumtemp./0.5 Torr 19.3 g farblose Flüssigkeit mit (GC) 87.6% Diethylether und 10.3% **2** [2.0 g (25%)] über. Bei 35–55 °C/0.1 Torr destillieren weitere 2.65 g einer farblosen Flüssigkeit mit (GC) 75.8% **2** [2.0 g (25%)] und 17.9% **3** [0.47 g (5.9%)]. Aus der Brücke werden noch 0.3 g farbloser Feststoff mit (GC) 41.5% **3** [0.12 g (1.5%)] und 38.8% **4b** [0.11 g (1.4%)] gewonnen. Zurück bleiben 2.5 g schwarzer, zähfester Rückstand.

Der Niederschlag von **4a** wird aus Toluol/Pentan (1 : 1) umkristallisiert: Farblose Kristalle vom Subl.-P 300 °C. – MS (70 eV): *m/e* = 272 (100%, M⁺). – IR (KBr): 1375 (δ_{CH₃}). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): τ = 8.93 (s) und 8.95 (s) (24 H, CH₃); 9.80 (s; 8 H, >CH).

C₂₀H₃₂ (272.5) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.66 H 11.46

Cyclooligomerisierung von 1 in Acrylsäure-methylester (AME): Zu einer orangen Lösung von 0.38 g (1.25 mmol) Pd(acac)₂ und 0.20 g (1.23 mmol) Triisopropylphosphan in 20 ml AME werden 0.34 g (2.5 mmol) Ethoxydiethylaluminium gegeben, wobei sich die Farbe nach dunkelrot verändert. Man tropft nun bei Raumtemp. 13.0 g (19.1 mmol) **1** so zu, daß die Reaktionstemp. 40 °C nicht übersteigt (2 h). Nach 2 h Nachreaktion wird destilliert. Man erhält 18.0 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis 30 °C/12 Torr mit (GC) 56.4% AME, 3.6% unbekannte Verbindung und 40.0% **2** [7.2 g (55%)] und 6.8 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis 52 °C/0.1 Torr mit (GC) 2.9% **5** (0.2 g); 64.7% **3** [4.4 g (33.5%)]; 11.5% **6a**; 12.5% **6b** und 5.4% **7** [Summe an Cotrimeren 29.4% = 2.0 g (9.6%)]; Rest (GC) 3% drei unbekannte Peaks; 6.1 g dunkelbrauner, zäher Rückstand.

Charakterisierung von **6a**, **b** und **7**: mittels präp. GC wurden jeweils ca. 0.1 g abgetrennt.

(*Z*)-3-[3-(2,2-Dimethylcyclopropyl)-2,2-dimethylcyclopropyl]propensäure-methylester (**6a**): Reinheit (GC) 96%. – MS (70 eV): *m/e* = 222 (M⁺, 20%), 179 (28); 147 (69); 133 (34); 119 (81); 107 (100); 93 (82); 79 (53); 69 (54); 55 (50); 41 (82). – IR: 1705 (C=O); 1615 und 710 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (100 MHz, C₆D₆): τ = 3.94 (dd, *J* = 11.5 u. 10.5 Hz, 1 H); 4.25 (d, *J* = 11.5 Hz, 1 H); 6.38 (s, 3 H); 7.26 (dd, *J* = 10.5 u. 8.5 Hz, 1 H); [8.84 (s); 8.90 (s); 8.92 (s); 8.96 (s) (12 H)] und 9–9.35 (m, 4 H).

(*E*)-3-[3-(2,2-Dimethylcyclopropyl)-2,2-dimethylcyclopropyl]propensäure-methylester (**6b**): Reinheit (GC) 93%. – MS (70 eV): *m/e* = 222 (M⁺, 6%); 207 (15); 179 (51); 163 (28); 147 (66); 133 (30); 119 (85); 107 (100); 93 (75); 79 (47); 69 (61); 55 (43); 41 (72). – IR: 1715 (C=O); 1630 und 980 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄): τ = 3.13 (dd, *J* = 15.5 u. 10.5 Hz, 1 H); 4.12 (d, *J* = 15.5 Hz, 1 H); 6.32 (s, 3 H); 8.53 (dd, *J* = 10.5 u. 8.5 Hz, 1 H); [8.87 (s); 8.91 (s); 8.95 (s); 8.98 (s) (12 H)] und 9.1–9.9 (m, 4 H).

3,3,8,8-Tetramethyl-*exo*-tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-*endo*-carbonsäure-methylester (**7**): Reinheit (GC) 98%. – MS (70 eV): *m/e* = 222 (M⁺, 1%); 179 (9); 147 (13); 137 (12); 119 (40); 105

(20); 91 (30); 79 (35); 43 (100). – IR: 1735 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): $\tau = 6.59$ (s, 3 H); 7.94 (ddd, $J = 13.5, 8.7, 4.3$ Hz; 1 H); 8.14 (ddd, $J = 13.5, 12.5, 6.6$ Hz, 1 H); 8.9–9.1 (m + 3 s, 14 H); 9.65 (m, 2 H) und 9.80 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H).

Literatur

- 1) Als Vorgänger dieser Reihe sollen angesehen werden:
 - ^{1a)} I. Mitteil.: P. Binger und H. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4673. – ^{1b)} II. Mitteil.: P. Binger und A. Brinkmann, *Chem. Ber.* **111**, 2689 (1978). – ^{1c)} III. Mitteil.: P. Binger, B. Cetinkaya und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **159**, 63 (1978).
- 2) H. H. Stechl, *Chem. Ber.* **97**, 2681 (1964).
- 3) A. J. Schipperijn und J. Lukas, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **92**, 572 (1973).
- 4) F. J. Weigert, R. L. Baird und J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6630 (1970).
- 5) P. Binger, G. Schroth und J. McMeeking, *Angew. Chem.* **86**, 518 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 465 (1974).
- 6) P. Binger, *Synthesis* **1974**, 190.
- 7) C. Krüger und D. J. Brauer, unveröffentlicht.
- 8) E. V. Dehmlow, H. Klabuhn und E.-Ch. Hass, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1063.
- 9) T. Sasaki, K. Kanematsu und Y. Yukimoto, *J. Org. Chem.* **39**, 455 (1974).
- 10) P. Binger, A. Brinkmann und J. McMeeking, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1065.
- 11) H. G. Karmann, Dissertation, Univ. Bochum 1970.
- 12) P. M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Vol. 1, Academic Press, New York 1971.
- 13) T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ichii, J. J. Bonnet und J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **65**, 253 (1974).
- 14) P. Binger, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 15) P. Binger, M. J. Doyle, J. McMeeking, C. Krüger und Yi-Hung Tsay, *J. Organomet. Chem.* **135**, 405 (1977).
- 16) P. Binger und B. Cetinkaya, unveröffentlicht, siehe auch Referateband der Chemiedozententagung Marburg 1977, S. 78.
- 17) P. Binger und M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **162**, 195 (1978).
- 18) K. Sevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 19) D. Henneberg, H. Damen und W. Schmöller, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 20) E. G. Hoffmann, R. Benn und G. Schroth, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 21) G. Schomburg und F. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 22) G. Schomburg und H. Kötter, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 23) G. Wilke und Mitarbeiter, *Angew. Chem.* **78**, 157 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 151 (1966); siehe auch W. Keim, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1963.
- 24) M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 271.
- 25) H. Hoffmann und P. Schellenbock, *Chem. Ber.* **100**, 692 (1967).