

Reaktionen des Methylencyclopropans, IV¹⁾

Palladium(0)-katalysierte Codimerisierungen des Methylencyclopropans mit Alkenen

Paul Binger* und Ulf Schuchardt*)

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

Eingegangen am 31. Januar 1980

Triorganylphosphan-modifizierte Palladium(0)-Verbindungen katalysieren die Codimerisierung von Methylencyclopropan (**1**) mit Ethylen, Norbornen, Dicyclopentadien oder Norbornadien unter Öffnung des Dreirings zwischen C² und C³ zu den substituierten Methylencyclopentan-Derivaten **3–7**. 1-Alkene, wie auch Alkene mit mittelständiger Doppelbindung oder Cycloalkene, die keine gespannte Doppelbindung enthalten, gehen diese Reaktion nicht ein. Ebenso wenig erfolgreich waren Versuche einer Codimerisierung von **1** mit Alkinen oder 1,3-Butadien.

Reactions of Methylene cyclopropane, IV¹⁾

Palladium(0)-catalyzed Codimerization of Methylene cyclopropane with Alkenes

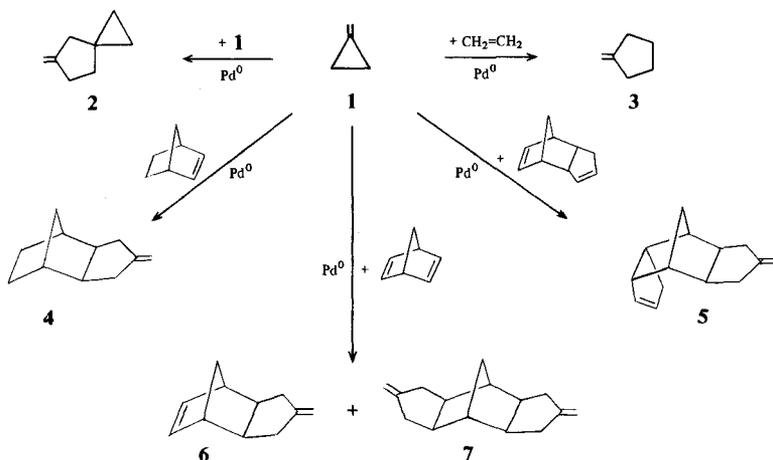
Triorganylphosphane-modified palladium(0) compounds catalyze the codimerization of methylene cyclopropane (**1**) with ethylene, norbornene, dicyclopentadiene or norbornadiene to give substituted methylene cyclopentane derivatives **3–7**. In all of these reactions the three-membered ring of **1** is opened between C² and C³. 1-Alkenes, alkenes with an internal double bond and unstrained cycloalkenes as well as alkynes and 1,3-butadiene do not react in this manner.

Methylencyclopropan (**1**), das aus β -Methallylchlorid in größeren Mengen leicht zugänglich ist²⁾, hat sich in der letzten Zeit als vielseitig verwendbares Reagenz für die organische Synthese erwiesen³⁾. Insbesondere seine Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen führen zu interessanten neuen Produkten⁴⁾. Hierbei hängt es vor allem vom Übergangsmetall, aber auch von weiteren, am Metall gebundenen Liganden ab, welcher Teil des bifunktionellen Moleküls reagiert. So wurden an Nickel(0)-Katalysatoren Cycloadditionen gefunden, die unter Reaktion der Doppelbindung^{4,5,6)}, unter 1,2-^{7–9)} oder unter 2,3-Öffnung⁹⁾ des Dreirings erfolgen. Bei den Reaktionen von **1** unter Öffnung des Dreirings in Nachbarschaft zur Doppelbindung (1,2-Öffnung) konnte gezeigt werden, daß diese im Zuge einer Cyclopropylmethyl/3-Butenyl-Umlagerung zustandekommen⁴⁾.

Im Gegensatz zu Nickel(0)-katalysierten Reaktionen erfolgen an Palladium(0)-Katalysatoren alle bisher bekannten Cycloadditionen von **1** mit sich selbst oder mit anderen Olefinen einheitlich unter Öffnung des Dreirings gegenüber der Doppelbindung (2,3-Öffnung)⁴⁾. Dies führte zu einer neuen, vielseitigen Synthese von Methylencyclopentan-Derivaten, in der verschiedene Alkene, Olefine mit elektronenanziehenden Gruppen¹⁰⁾ sowie Allene¹¹⁾ eingesetzt werden können. Unsere Ergebnisse mit Alkenen und Alkadienen, die bisher nur in einer Kurzmitteilung bekanntgegeben wurden¹⁰⁾, sollen im Folgenden beschrieben werden.

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

Unter der Einwirkung von Triorganylphosphan-haltigen Palladium(0)-Katalysatoren reagiert Methylencyclopropan (**1**) bei 80–115 °C mit Ethylen, Norbornen, Dicyclopentadien oder Norbornadien zu Methylencyclopentan (**3**) bzw. dessen Derivaten **4**–**7** in z. T. hohen Ausbeuten. In Konkurrenz zu dieser Codimerisierung steht immer die Cyclodimerisierung von **1** zu 5-Methylenspiro[2.4]heptan (**2**), die in Abhängigkeit von der Reaktivität des Zweitolefins mehr oder minder stark zum Zuge kommt. So liefert z. B. Ethylen selbst bei Verwendung eines mehrfachen Überschusses nur ein 1:2-Gemisch von **3** und **2** (Gesamtausbeute max. 84%). Demgegenüber erhält man aus **1** und Norbornen im Molverh. 1:1 78% des Codimeren **4** und nur noch 21% **2**; bei Verwendung eines doppelt molaren Überschusses von Norbornen läßt sich der Anteil an **4** auf 96% steigern. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Dicyclopentadien und Norbornadien, wobei beim Norbornadien zu beachten ist, daß beide Doppelbindungen reagieren können. Deshalb erhält man bei der Pd⁰-katalysierten Umsetzung von **1** mit Norbornadien im Molverhältnis 2:1 neben ca. 7% **2** die beiden *exo*-Cooligomeren **6** und **7** in jeweils ca. 46% Ausbeute. Aus **1** und Norbornadien im Molverhältnis 1:2 wird nur noch **6** in 80% Ausbeute erhalten.



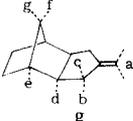
Wie aus den vorgestellten Beispielen hervorgeht, finden die Palladium(0)-katalysierten Cyclodimerisierungen von **1** unter ausschließlicher Öffnung des Dreirings zwischen C² und C³ statt. Es handelt sich hier formal um eine [2σ + 2π]-Cycloaddition, die im Falle der Bicyclo[2.2.1]hepten- bzw. -heptadien-Systeme stereoselektiv die *exo*-Isomeren liefert. Damit in Übereinstimmung steht, daß alle bisher isolierten π-Komplexe des Nickels¹¹⁾ oder Palladiums¹²⁾ das Norbornen *exo*-gebunden enthalten und daß die durch Übergangsmetallverbindungen katalysierten Cyclodimerisierungen des Norbornadiens ebenfalls zu *exo*-Derivaten führen¹³⁾.

1-Alkene, Alkene mit mittelständiger Doppelbindung oder Cycloalkene, die keine gespannte Doppelbindung enthalten, gehen diese Palladium(0)-katalysierte Codimerisierung mit **1** nicht ein. Beim Versuch einer Codimerisierung von 1-Hexen oder Cyclopenten mit **1** wird ausschließlich Cyclodimerisierung von **1** zu **2** beobachtet, auch wenn das Alken in hohem Überschuss eingesetzt wird. Auch die Versuche einer Codimerisie-

nung von **1** mit 1,3-Butadien oder 2-Butin waren erfolglos. In Anwesenheit von 2-Butin findet wiederum nur Cyclodimerisierung von **1** zu **2** statt; 1,3-Butadien und **1** reagieren zwar beide an den verwendeten Palladium(0)-Katalysatoren ab, es erfolgt aber keine Codimerisierung. **1** liefert nur **2**, während 1,3-Butadien zu 4-Vinylcyclohexen und 1,5-Cyclooctadien im Verhältnis 12:1 cyclodimerisiert. In Abwesenheit des Katalysators erfolgt kaum eine Reaktion. Letztere Beobachtung ist interessant im Zusammenhang mit der Dimerisierung des 1,3-Butadiens zu Octatrienen an den verschiedensten Palladiumkatalysatoren, die ebenfalls über Palladium(0)-Verbindungen als aktive Spezies verlaufen sollen¹⁴⁾.

Als Palladium(0)-Katalysatoren haben wir vor allem Bis(dibenzylidenaceton)palladium [Pd(DBA)₂] und Triisopropylphosphan im Molverhältnis 1:1 oder einen „in situ“ aus Palladium-acetylacetonat, Triisopropylphosphan und Ethoxydiethylaluminium im Molverhältnis 1:1:2 hergestellten Katalysator verwendet. Pd(DBA)₂ allein oder Tetrakis(triphenylphosphan)palladium sind in dem angewandten Temperaturbereich nicht aktiv. Anstelle von Triisopropylphosphan können auch andere Triorganylphosphane oder -phosphite verwendet werden, jedoch haben vergleichende Untersuchungen bei der Cyclodimerisierung von **1** zu **2** gezeigt, daß Zusatz von Triisopropylphosphan den aktivsten Katalysator liefert¹⁵⁾. Ebenso konnte bei der Cyclodimerisierung von **1** zu **2** nachgewiesen werden, daß der „in situ“-Katalysator deutlich reaktiver ist als der Pd(DBA)₂/Phosphan-Katalysator (vgl. Tab. 2). Dies gilt jedoch nicht für alle hier beschriebenen Codimerisierungen. So wurde beim System Norbornen/**1** gefunden, daß beide Katalysatoren gleich schnell reagieren, weil Norbornen offensichtlich in der Lage ist, DBA von Palladium zu verdrängen¹⁶⁾.

Tab. 1. Charakteristische Signallagen aus den ¹H-NMR-Spektren der Codimeren **4**, **5**, **6** und **7**

Verbindung	Chemische Verschiebung (τ), Multiplizität und Kopplungskonstanten (Hz)						
	a	b	c	d	e	f	
4	5.37 quint <i>J</i> = 1.6	7.62 m	8.1 m	8.05 m	8.05 m	8.50 d <i>J</i> = 10	9.08 d <i>J</i> = 10
5	5.37 quint (<i>J</i> = 1.6)	7.5	— m	8.2		8.34 d (<i>J</i> = 10)	8.82 d (<i>J</i> = 10)
6	5.36 quint <i>J</i> = 1.6	7.59 m <i>J</i> ^{x)}	8.09 m <i>J</i> ^{x)}	7.96 m <i>J</i> ^{x)}	7.52 m	8.38 d (<i>J</i> = 8.5)	8.76 d (<i>J</i> = 8.5)
7	5.40 quint (<i>J</i> = 1.6)	7.60 m	8.15 m	8.05 m	8.05 m	8.71 s	

^{x)} *J* aus Simulation: *J*_{bd} = 9; *J*_{dc} = 2; *J*_{cb} = -15.

Die Konstitutionsaufklärung der unseres Wissens erstmals dargestellten Codimeren **4**–**7** erfolgte nach Reingewinnung durch fraktionierende Destillation vor allem mittels spektroskopischer Methoden. Elementaranalysen, massenspektroskopisch ermittelte

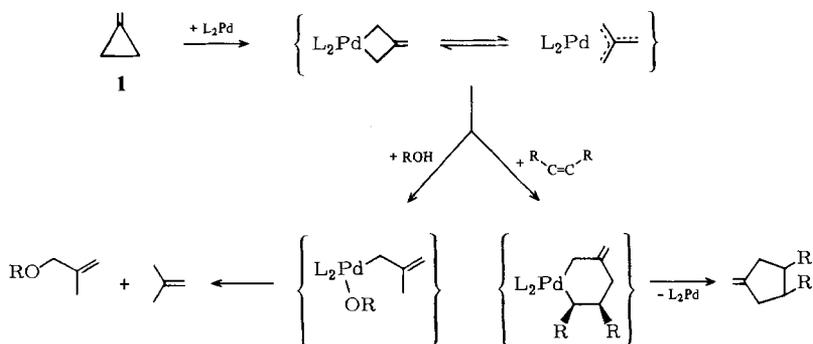
Molekülmassen und IR-Spektren (siehe exp. Teil) stimmen mit den vorgeschlagenen Konstitutionen überein, die vor allem aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren abgeleitet wurden.

Die wichtigsten Daten der ^1H -NMR-Spektren von **4**–**7** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die 2,3-Anellierung von **1** an den Norbornanring geht aus Lage und Aufspaltungsbild der Protonen a–d hervor. Die *exo*-Stellung des Fünfrings ergibt sich vor allem aus der Inäquivalenz der Methylenbrückenprotonen g und f und aus der Lage der Brückenkopfprotonen e¹⁷⁾. Ein zusätzliches Indiz für die richtige Zuordnung ist das Fehlen einer Tieffeldverschiebung für die *endo*-ständigen Protonen der Ethylenbrücke des Norbornanrings in **4**¹⁷⁾. Die ^{13}C -NMR-Spektren (s. exp. Teil) sind mit dieser Interpretation vereinbar.

Die Reaktionsprodukte **2**⁵⁾ und **3** waren bekannt; die gemessenen physikalischen Daten stimmten mit den Literaturangaben überein.

Der von uns vorgeschlagene Verlauf der Pd^0/PR_3 -katalysierten Codimerisierung von **1** mit Alkenen ist im Schema dargestellt. Danach beginnt die Reaktion mit einer Öffnung des Dreirings durch den Pd-Katalysator in 2,3-Stellung. Die hierbei gebildete Trismethylenmethanpalladium-Verbindung dürfte sich aus ihrer σ -Allylform heraus an das Alken addieren; die entstehenden Palladacyclohexan-Derivate gehen unter reduktiver Eliminierung in die Produkte **2**–**7** über.

Schema: Vorschlag zum Verlauf der Codimerisierung von **1** mit Alkenen an $\text{R}_3\text{P}/\text{Pd}^0$ -Katalysatoren



Folgende Fakten sprechen für diesen Reaktionsverlauf:

1. Bei Verwendung von in 2-Stellung substituierten Methylencyclopropanen findet sich der Substituent sowohl in 2-Stellung wie auch an der Doppelbindung des resultierenden Methylencyclopentans^{4,15)}. Diese Äquilibrierung spricht für eine Trismethylenmethan-Zwischenstufe.

2. 2,2-Dimethyl-1-methylencyclopropan wird an Palladium(0)-Katalysatoren zu Isopropylidencyclopropan isomerisiert, eine Codimerisierung mit den hier verwendeten Alkenen findet nicht statt^{4,15)}. Dieser Befund spricht für die im Schema postulierte Startreaktion. Beim 2,2-Dimethyl-1-methylencyclopropan kann, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, eine Addition der Trismethylenmethanpalladium-Verbindung an ein Alken nicht mehr erfolgen.

3. In Anwesenheit eines Alkohols findet an den genannten Pd-Katalysatoren anstelle einer Codimerisierung bevorzugt Reaktion von **1** zu Isobuten und 2-Methyl-2-propenyl-ether statt¹⁸⁾, d. h. **1** reagiert mit Palladium(0)-Verbindungen stufenweise ab, am Metall findet im Gegensatz zu einem Literaturvorschlag¹⁹⁾ keine direkte Reaktion von **1** mit den verwendeten Alkenen statt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – IR²⁰⁾: Perkin-Elmer 521. – MS²¹⁾: Varian CH-5 bei 70 eV. – ¹H-NMR²²⁾: Varian HA 100 (innerer Standard TMS). – ¹³C-NMR²³⁾: Bruker WP 80 (innerer Standard TMS); die Multiplizität der Signale wurde durch „off resonance“-Entkopplung bestimmt. – GC²⁴⁾: Varian 2740; 100 m OV 225; N₂; Temp. 80–220 °C; FID. – Elementaranalysen: Firma Dornis u. Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr.

Chemikalien: Norbornen und Norbornadien (EGA-Chemie); Dicyclopentadien und Palladium-acetylacetonat (Merck-Schuchardt); Triisopropylphosphan (Strem Chemicals); Bis(dibenzyliden-aceton)palladium²⁵⁾ und Methylencyclopropan²⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Tab. 2. Cyclodimerisierung von **1** an verschiedenen Pd⁰-Katalysatoren. Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur und der Reaktionszeit

1 g (mmol)	Kataly- sator Typ ^{a)}	Reaktionsbedin- gungen ^{b)}		Umsatz 1 g (%)	Ausb. an 2 g (%)	höhere Oligomere ^{c)} g (%)
		Temp. [°C]	Zeit [h]			
8 (148)	A	80	42	1.2 (15)	1.2 (100)	0 (0)
12 (222)	A	100	18	6.3 (52.5)	5.9 (94)	0.4 (6.0)
12 (222)	A	100	168	10.5 (88)	8.0 (76)	2.5 (24)
13.8 (259)	A	115	16	13.8 (100)	12.6 (91)	1.2 (9.0)
12 (222)	B	100	3	9.1 (76)	8.9 (98)	0.2 (2.0)
10.3 (191)	B	100	4	10.3 (100)	9.7 (94)	0.6 (6.0)
8 (148)	C	100	16	0.3 (4)	0.3 (100)	0 (0)

a) Typ A: 1 mmol Pd(DBA)₂ + 1 mmol P(iPr)₃. Typ B: 1 mmol Pd(acac)₂ + 1 mmol P(iPr)₃ + 2 mmol Et₂AlOEt. Typ C: 1 mmol Pd[PPh₃]₄. – b) Lösungsmittel: jeweils 10 ml Benzol. – c) Bei 100 °C/0.001 Torr nicht destillierbar.

Cyclodimerisierung von Methylencyclopropan (1). Darstellung von 5-Methylenspiro[2.4]heptan (2): In einen 100-ml-V4A-Stahlautoklaven wird eine Lösung des Palladiumkatalysators [Typ A: 1 mmol Pd(DBA)₂/1 mmol Triisopropylphosphan; Typ B: 1 mmol Pd(acac)₂/1 mmol Triisopropylphosphan/2 mmol Ethoxydiethylaluminium; Typ C: Pd(PPh₃)₄] in 10 ml Benzol gefüllt und bei –78 °C 8–14 g **1** [148–259 mmol, s. Tab. 2] zugegeben. Der verschlossene Autoklav wird bei 80–115 °C 3 h bis 7 d (s. Tab. 2) geschüttelt. Die entnommene Reaktionslösung wird bei Sdp. bis 30 °C/0.1 Torr kurzwegdestilliert und die Zusammensetzung des Destillats gaschromatographisch bestimmt (Einzelergebnisse s. Tab. 2). Aus dem meist zähen, braunen bis schwarzen Rückstand wird der Anteil an höheren Oligomeren durch Abzug der eingesetzten Katalysatormenge berechnet.

Versuch einer Codimerisierung von 1 mit 1,3-Butadien: In einen 200-ml-V4A-Stahlautoklaven werden zu einer Lösung von 1.15 g (2.0 mmol) Pd(DBA)₂ und 0.32 g (2.0 mmol) Triisopropyl-

phosphan in 20 ml Benzol bei -78°C 32.0 g (593 mmol) 1,3-Butadien und 12.0 g (222 mmol) **1** gegeben. Der verschlossene Autoklav wird 20 h bei 115°C geschüttelt (Maximaldruck: 1.5 atü). Anschließend werden 55.4 g schwarze Lösung (Pd-Abscheidung) entnommen, von der 48.8 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis $44^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr abdestilliert werden, Zusammensetzung (GC): 2.6% 1,3-Butadien; 34.0% Benzol; 24.3% **2** [d. s. 11.9 g (99%)]; 30.9% 4-Vinylcyclohexen [d. s. 15.1 g (47%)] und 2.6% 1,5-Cyclooctadien [d. s. 1.25 g (3.9%)]; Rest (5.6%) 7 Peaks; 5.5 g zäher Rückstand.

Anmerkung: a) In einem Vergleichsversuch wurden 8.0 g 1,3-Butadien in 10 ml Benzol ohne Katalysator 20 h auf 115°C erhitzt. 7% des Butadiens hatten sich zu 4-Vinylcyclohexen umgesetzt. b) Bei 100°C reagiert in 20 h praktisch nur **1** zu **2** (Ausb. 60%); 90% des eingesetzten 1,3-Butadiens können zurückgewonnen werden.

Versuch einer Codimerisierung von 1 mit 2-Butin: Ein Gemisch von 0.58 g (1.0 mmol) Pd(DBA)₂, 0.16 g (1.0 mmol) Triisopropylphosphan, 7.0 g (123 mmol) **1** und 7.0 g (123 mmol) 2-Butin in 6.5 ml Benzol wird in einem 100-ml-V4A-Stahlautoklaven 3 h bei 100°C gerührt. Aus der dunkelbraunen Lösung werden 17.3 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis $25^{\circ}\text{C}/14$ Torr der Zusammensetzung (GC): 11.3% **1** [d. s. 2.0 g]; 38.6% 2-Butin [d. s. 6.7 g]; 31.9% Benzol und 6.8% **2** [d. s. 2.9 g (41.4%)]; Rest (1.4%) **2** Peaks, gewonnen; 1.2 g zäher Rückstand.

Methylencyclopentan (3): In einem 200-ml-Hochdruckautoklaven werden zu einer Lösung von 0.61 g (2.0 mmol) Palladium-acetylacetonat, 0.32 g (2.0 mmol) Triisopropylphosphan und 0.52 g (4.0 mmol) Ethoxydiethylaluminium in 20 ml Benzol bei -78°C 40 g (0.74 mol) **1** gegeben. Anschließend werden bei Raumtemp. 120 at Ethylen aufgepreßt. Nach 6 h Schütteln bei 115°C ist der Druck von max. 630 at auf 380 at gefallen. Man fängt 29 l überschüssiges Ethylen (GC) im Gasometer auf und destilliert 55.3 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis $25^{\circ}\text{C}/14$ Torr der Zusammensetzung (GC): 29.6% Benzol; 22.4% **3** [d. s. 12.4 g (20.4%)] und 46.4% **2** [d. s. 25.6 g (64%)] ab; 3.3 g zäher, schwarzer Rückstand.

Anmerkung: Bei Verwendung von 1.16 g (2.0 mmol) Pd(DBA)₂ und 0.32 g (2.0 mmol) Triisopropylphosphan in 15 ml Benzol erhält man aus 24 g (0.444 mol) **1** und ca. 50 g (1.8 mol) Ethylen (90 at bei Raumtemp.) nach 20 h Schütteln bei 100°C in einem V4A-Stahlautoklaven 24.2 g farbloses Destillat vom Sdp. bis $25^{\circ}\text{C}/12$ Torr mit (GC): 55.5% Benzol; 16.3% **3** [d. s. 3.95 g (10.9%)] und 24.3% **2** [d. s. 5.88 g (24.5%)]; Rest (3.9%) 2 unbekannte Verbindungen.

4-Methylen-exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (**4**)

a) Eine Lösung von 0.58 g (1.0 mmol) Pd(DBA)₂, 0.16 g (1.0 mmol) Triisopropylphosphan in 6.5 ml Benzol, 9.0 g (107 mmol) Norbornen und 5.7 g (107 mmol) **1** werden in einen 100-ml-V2A-Stahlautoklaven gefüllt und 4 h auf 100°C erhitzt. Die entnommene, nunmehr schmutzig dunkelgrüne Lösung wird destilliert. Nach 7.7 g farbloser Flüssigkeit vom Sdp. bis $25^{\circ}\text{C}/0.5$ Torr mit (GC) 60.3% Benzol, 23.8% Norbornen und 15.9% **2** [d. s. 1.2 g (21%)] erhält man 11.8 g 98.5% (GC) **4** [d. s. 11.6 g (77.8%)] vom Sdp. $28^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr; 1 g dunkler, zäher Rückstand.

MS (70 eV): *m/e* = 148 (M⁺; 51%); 133 (32%); 119 (29%); 106 (46%); 105 (46%); 93 (86%); 80 (100%); 79 (75%); 67 (28%); 66 (24%). – IR: 1652 cm^{-1} (>C=C). – ¹H-NMR (unverdünnt, 100 MHz): τ = 5.37 (quint., *J* = 1.6 Hz, 2H); 7.62 (m, 2H); 8.05–8.2 (m, 6H); 8.4–8.7 (m mit d bei 8.50, *J* = 10 Hz, 3H) und 8.8–9.2 (m mit d bei 9.08, *J* = 10 Hz, 3H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 154.86 (s); 103.78 (t, ¹*J*_{CH} = 155 Hz); 47.45 (d, ¹*J*_{CH} = 136 Hz); 42.55 (d, ¹*J*_{CH} = 140 Hz); 39.61 (t, ¹*J*_{CH} = 128 Hz); 32.58 (t, ¹*J*_{CH} = 134 Hz); 28.95 (t, ¹*J*_{CH} = 132).

C₁₁H₁₆ (148.3) Ber. C 89.12 H 10.88 Gef. C 88.99 H 10.79

Unter analogen Bedingungen erhält man aus 5.2 g (96 mmol) **1** und 9.0 g (96 mmol) Norbornen an einem „in situ“ aus 0.52 g (1.7 mmol) Pd(acac)₂, 0.27 g (1.7 mmol) Triisopropylphosphan und

0.44 g (3.4 mmol) Ethoxydiethylaluminium in 10 ml Benzol gewonnenen Katalysator nach 1 h bei 100°C 0.6 g (11.5%) **2** und 11.2 g (79%) **4**.

b) Analog a) erhält man aus 8.8 g (0.163 mol) **1** und 29.8 g (0.317 mol) Norbornen in 21.7 g (25 ml) Toluol an einem Pd(DBA)₂ [1.07 g (0.86 mmol)]/Triisopropylphosphan [0.297 g (1.80 mmol)]-Katalysator nach 4 h bei 100°C eine Lösung der Zusammensetzung (GC): 25.2% Norbornen (d. s. 14.6 g); 37.4% Toluol [d. s. 21.7 g (Standard)]; 0.9% **2** [d. s. 0.5 g (3.1%)] und 36% **4** [d. s. 20.9 g (87.3%)].

10-Methylen-endo,exo-tetracyclo[5.5.1.0^{2,6}.0^{8,12}]tridec-3-en (5): In einen 100-ml-V4A-Stahlautoklaven werden nacheinander eine Lösung von 0.75 g (1.3 mmol) Pd(DBA)₂, 0.21 g (1.3 mmol) Triisopropylphosphan in 5 ml Benzol, 14.0 g (105 mmol) Dicyclopentadien und 5.7 g (105 mmol) **1** gegeben. Nach 4 h Schütteln bei 100°C wird die Reaktionslösung entnommen und destilliert. Man erhält 8.5 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis 30°C/0.5 Torr mit (GC): 42.4% Benzol, 15.3% **2** [d. s. 1.3 g (23%)], 41.2% Dicyclopentadien und 15.1 g 96proz. (GC) **5** [d. s. 14.5 g (74%)] als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 40°C/0.001 Torr; 1 g zäher, dunkler Rückstand.

MS (70 eV): *m/e* = 186 (M⁺, 35%); 131 (21%); 120 (48%); 119 (45%); 118 (68%); 105 (40%); 91 (48%); 79 (34%) und 66 (100%). – IR: 1652, 872 (>C=CH₂); 1607 cm⁻¹ (–C=C–). – ¹H-NMR (CCl₄, 100 MHz): τ = 4.45 und 4.56 (m, 2H); 5.37 (quint., *J* = 1.6 Hz, 2H); 7.03 (m, 1H); 7.5–8.2 (m, 11H); 8.34 (d mit Feinstruktur, *J* = 10 Hz, 1H) und 8.82 (d mit Feinstruktur, *J* = 10 Hz, 1H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 154.93 (s); 132.32 (d, ¹*J*_{CH} = 160 Hz); 130.93 (d, ¹*J*_{CH} = 160 Hz); 103.81 (t, ¹*J*_{CH} = 155 Hz); 53.04 (d, ¹*J*_{CH} = 132 Hz); 47.41 (d, ¹*J*_{CH} = 138 Hz); 45.63 (t, ¹*J*_{CH} = 144 Hz); 42.32 (d); 42.07 (d); 40.02 (t); 39.22 (t); 39.13 (d); 35.86 (t, ¹*J*_{CH} = 132 Hz); 32.12 (t, ¹*J*_{CH} = 130 Hz).

C₁₄H₁₈ (186.3) Ber. C 90.26 H 9.74 Gef. C 90.13 H 9.68

4-Methylen-exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en (6) und 4,10-Dimethylen-exo,exo-tetracyclo[5.5.1.0^{2,6}.0^{8,12}]tridecan (7)

a) In einen 200-ml-V2A-Stahlautoklaven werden zu einer Lösung von 1.0 g (1.76 mmol) Pd(DBA)₂ und 0.28 g (1.76 mmol) Triisopropylphosphan in 20 ml Benzol 17.2 g (188 mmol) Norbornadien und 23.4 g (433 mmol) **1** gegeben. Der verschlossene Autoklav wird 2 h bei 100°C geschüttelt. Anschließend wird der Überdruck abgelassen und 56 g gelbe Flüssigkeit entnommen. Destillation ergibt:

Frakt. 1: 32 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis 25°C/0.1 Torr mit (GC): 7% **1** [d. s. 2.2 g]; 5.7% Norbornadien [d. s. 1.8 g]; 58% Benzol; 4.5% **2** [d. s. 1.45 g (6.2%)] und 19.2% **6** [d. s. 6.15 g (25%)]; Rest 4 unbekannte Peaks < 2%.

Frakt. 2: 10.1 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. 30–50°C/0.001 Torr mit (GC): 38.2% **6** [d. s. 3.8 g (13.8%)] und 51.3% **7** [d. s. 5.1 g (13.6%)]; Rest 5 Peaks mit 1–3%.

Frakt. 3: 9.6 g (25.5%) 99proz. (GC) **7** vom Sdp. 50°C/0.001 Torr, das in der Vorlage auskristallisiert, Schmp. 29°C.

MS (70 eV): *m/e* = 200 (M⁺, 92%); 185 (13%); 145 (81%); 120 (57%); 105 (53%); 91 (64%); 80 (85%) und 79 (100%). – IR (unverdünnt): 1652 und 872 cm⁻¹ (>C=CH₂). – ¹H-NMR (CCl₄, 100 MHz): τ = 5.40 (quint., *J* = 1.6 Hz, 4H); 7.60 (m, 4H); 8.05–8.27 (m, 10H) und 8.71 (breites s, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 154.84 (s); 103.85 (t, ¹*J*_{CH} = 155 Hz); 48.80 (d, ¹*J*_{CH} = 138 Hz); 46.77 (d, ¹*J*_{CH} = 138 Hz); 39.15 (t, ¹*J*_{CH} = 127 Hz); 26.97 (t, ¹*J*_{CH} = 132 Hz).

C₁₅H₂₀ (200.3) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.86 H 9.89

Aus Fraktion 2 und 3 erhält man durch fraktionierende Destillation über eine 60-cm-Füllkörperkolonne 5.5 g 94proz. (GC) **6** vom Sdp. 78–80°C/12 Torr; Rest (GC) eine unbekannte Verbindung.

MS (70 eV): $m/e = 146$ (M^+ , 5%); 91 (11%); 80 (45%); 79 (41%) und 66 (100%). – IR 1650, 875 ($>C=C$), 1570, 700 cm^{-1} ($-C=C-$). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 100 MHz): $\tau = 3.98$ (t, $J = 1.5$ Hz, 2H); 5.36 (quint, $J = 1.6$ Hz, 2H); 7.52–7.65 (m, 4H); 7.90–8.2 (m, 4H); 8.38 (d mit Feinaufspaltung, $J = 8.5$ Hz, 1H) und 8.76 (d mit Feinaufspaltung, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 156.57$ (s); 138.03 (d, $^1J_{\text{CH}} = 169$ Hz); 104.31 (t, $^1J_{\text{CH}} = 155$ Hz); 47.91 (d, $^1J_{\text{CH}} = 144$ Hz); 44.49 (d, $^1J_{\text{CH}} = 144$ Hz); 42.00 (t, $^1J_{\text{CH}} = 133$ Hz); 38.10 (t, $^1J_{\text{CH}} = 130$ Hz).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ (146.2) Ber. C 90.35 H 9.65 Gef. C 90.21 H 9.46

b) Analog obigem Versuch erhält man aus 9.8 g (0.181 mol) **1** und 33.2 g (0.36 mol) Norbornadien in einer Lösung von 0.5 g (0.87 mol) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ und 0.14 g (0.87 mol) Triisopropylphosphan in 20 ml Toluol nach 6 h Schütteln bei 100°C 22.4 g vom Sdp. 79–80°C; Zusammensetzung (GC): 93.9% **6** [d. s. 21.2 g (80%)]; 3.2% Norbornadien und 2.8% Toluol.

Literatur

- 1) III. Mitteil.: *P. Binger* und *U. Schuchardt*, Chem. Ber. **113**, 1063 (1980).
- 2) *R. Köster*, *S. Arora* und *P. Binger*, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1219.
- 3) *A. de Meijere*, Angew. Chem. **91**, 867 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 809 (1979); *W. Hartmann*, *H.-G. Heine*, *J. Hinz* und *D. Wendisch*, Chem. Ber. **110**, 2986 (1977); *J. K. Crandall* und *W. W. Conover*, J. Org. Chem. **43**, 3533 (1978); *D. H. Aue*, *R. B. Lorens* und *G. S. Helwig*, Tetrahedron Lett. **1973**, 4795; *T. J. Barton* und *R. J. Rogido*, ebenda **1972**, 3901.
- 4) *P. Binger*, *M. Cetinkaya*, *M. J. Doyle*, *A. Germer* und *U. Schuchardt*, in Fundamental Research in Homogeneous Catalysis, Vol. 3, S. 271–284, Plenum Press, New York 1979.
- 5) ^{5a)} *P. Binger*, Angew. Chem. **84**, 352 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 309 (1972). – ^{5b)} *P. Binger*, *A. Brinkmann* und *J. McMeeking*, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1065.
- 6) *R. Noyori*, *T. Ishigami*, *N. Hayashi* und *T. Takaya*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1674 (1973).
- 7) *R. Noyori*, *T. Odaqi* und *H. Takaya*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5780 (1970).
- 8) *P. Binger*, Synthesis **1973**, 427.
- 9) ^{9a)} *R. Noyori*, *Y. Kumagai*, *I. Umeda* und *H. Takaya*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4018 (1972). – ^{9b)} *R. Noyori* und *M. Yamakawa*, Tetrahedron Lett. **1978**, 4823.
- 10) *P. Binger* und *U. Schuchardt*, Angew. Chem. **89**, 254 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 249 (1977).
- 11) *P. W. Jolly* und *G. Wilke*, The Organic Chemistry of Nickel, Vol. I, Academic Press, New York und London 1974.
- 12) *M. Green*, *J. A. K. Howard*, *J. L. Spencer* und *F. G. A. Stone*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 449.
- 13) *G. N. Schrauzer*, Adv. Catal. **18**, 373 (1968).
- 14) *J. Tsuji*, Adv. Organomet. Chem. **17**, 141 (1979).
- 15) *A. Germer*, Dissertation, Univ. Bochum 1978.
- 16) *K. Itoh*, *F. Ueda*, *K. Hirai* und *Y. Ishii*, Chem. Lett. **1977**, 877.
- 17) *D. R. Arnold*, *D. J. Trecker* und *E. B. Whipple*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2596 (1965).
- 18) *P. Binger* und *A. Brinkmann*, unveröffentlicht.
- 19) *B. M. Trost* und *D. M. T. Chan*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6432 (1979).
- 20) *K. Seevogel*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 21) *D. Henneberg*, *H. Damen* und *W. Schmöller*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 22) *E. G. Hoffmann* und *G. Schroth*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 23) *R. J. Mynott*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 24) *G. Schomburg* und *F. Sagheb*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 25) *T. Ukai*, *H. Kawazura*, *Y. Ishii*, *J. J. Bonnet* und *J. A. Ibers*, J. Organomet. Chem. **65**, 253 (1974).