

Chem. Ber. **114**, 1649–1655 (1981)Reaktionen der Cyclopropene, V<sup>1)</sup>

## Cyclooligomerisierungen von 3,3-Dialkylcyclopropenen 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 24. September 1980

3,3-Dialkylcyclopropene [3-Ethyl-3-methylcyclopropen (**2**), 3,3-Diethylcyclopropen (**3**) und Spiro[4.2]hept-1-en (**4**)] reagieren an phosphanfreien Palladium(0)-Katalysatoren zu den entsprechenden *trans*-Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]hexan-Derivaten **6**, **7** bzw. **8** und zu den Pentacyclo[9.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>8,10</sup>]dodecan-Derivaten **10**, **11** und **12**. Triisopropylphosphan-haltige Palladium(0)-Katalysatoren liefern dagegen selektiv die Tetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan-Derivate **14**, **15** und **16** mit über 80% Ausbeute.

### Reactions of Cyclopropenes, V<sup>1)</sup>

#### Cyclooligomerisations of 3,3-Dialkylcyclopropenes at Palladium(0) Catalysts

At phosphane free palladium(0) catalysts 3,3-dialkylcyclopropenes [3-ethyl-3-methylcyclopropene (**2**), 3,3-diethylcyclopropene (**3**), and spiro[4.2]hept-1-ene (**4**)] are cyclooligomerised to give the *trans*-tricyclo[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]hexane derivatives **6**, **7**, and **8**, and the pentacyclo[9.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>8,10</sup>]dodecane derivatives **10**, **11**, and **12**. Contrary to this at triisopropylphosphane modified palladium(0) catalysts the tetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonane derivatives **14**, **15** and **16** are formed selectively in more than 80% yield.

Vor kurzem berichteten wir über die Cyclooligomerisierung des 3,3-Dimethylcyclopropens (**1**) an Palladium(0)-Katalysatoren, die an phosphanfreien Palladium(0)-Verbindungen das Cyclodimere **5** und die Cyclotetrameren **9a**, **b** im Verhältnis von ca. 9:1 ergibt, während in Gegenwart von mindestens einem Triorganylphosphan pro Palladium ganz bevorzugt das Cyclotrimere **13** entsteht<sup>1,2)</sup>.

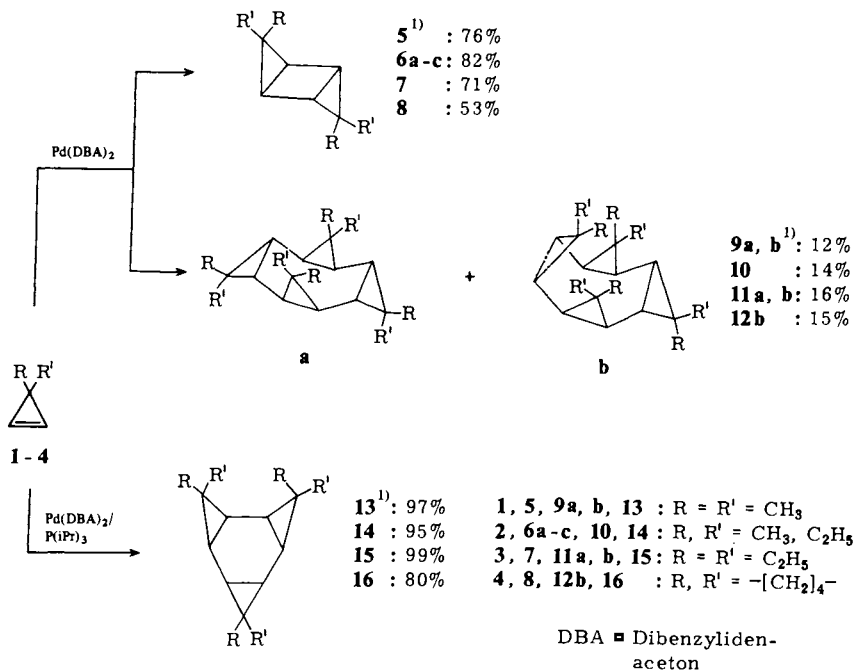
Im folgenden beschreiben wir die Erweiterung dieser Reaktionen auf 3-Ethyl-3-methylcyclopropen (**2**), 3,3-Diethylcyclopropen (**3**) und Spiro[4.2]hept-1-en (**4**).

Die 3,3-disubstituierten Cyclopropene **2**, **3** und **4** cyclooligomerisieren in Gegenwart von katalytischen Mengen Bis(dibenzylidenacetone)palladium [Pd(DBA)<sub>2</sub>] schon bei Raumtemperatur. Als Hauptprodukte entstehen jeweils die Cyclodimere **6**, **7** und **8** mit 53–82% Ausbeute. Daneben bilden sich zu 14–16% die Cyclotetramere **10**, **11** und **12**; die Cyclotrimere **14**, **15** und **16** werden nur mit max. 5% Ausbeute gefunden. Die Homobenzolderivate **14**–**16** werden jedoch zu den Hauptprodukten mit 80–99%

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

Ausbeute, wenn man dem  $\text{Pd}(\text{DBA})_2$  eine äquimolare Menge Triisopropylphosphan beigibt. Einzige Beiprodukte dieser Katalysevariante, die ebenfalls bei Raumtemperatur abläuft, sind die Cyclodimeren **6–8**.

Schema 1. Cyclooligomerisierung von 3,3-disubstituierten Cyclopropenen an Palladium(0)-Katalysatoren



Die Cyclodimeren **5–8** und die Cyclotrimeren **13–16** besitzen jeweils einheitlich die *trans*-Konfiguration. Sind in 3-Stellung des Cyclopropens zwei verschiedene Reste gebunden, so entstehen zusätzlich *exo/endo*-Isomere. Bei **6** sind dies drei Isomere (**6a**: *exo*-CH<sub>3</sub>, *endo*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; **6b**: CH<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> je *endo, exo*; **6c**: *endo*-CH<sub>3</sub>, *exo*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), die im GC im Verhältnis 17:52:31 auftreten. Bei **14** sind sechs Isomere denkbar, von denen nur vier als getrennte Peaks im Gaschromatogramm gefunden wurden. Wie Modellbetrachtungen zeigen, steht der Bildung des entsprechenden *cis*-Derivates die starke sterische Hinderung der beiden Alkylgruppen in 3-Stellung entgegen. Die Substituenten R und R' der beiden *cis*-ständigen Dreiringe in den *trans*-Homobenzolderivaten **13–16** behindern sich ebenfalls sterisch, so daß sich hieraus eine zusätzliche Spannungsenergie für diese Cyclotrimeren ableiten läßt<sup>3)</sup>. Deswegen ist z. B. **13** thermisch relativ instabil und lagert sich im Gegensatz zum Grundkohlenwasserstoff<sup>4,5)</sup> schon oberhalb von 120°C reversibel unter Öffnung von zwei Dreiringen in Hexamethyl-*trans*-tricyclo-[4.3.0.0<sup>7,9</sup>]non-3-en um<sup>6)</sup>.

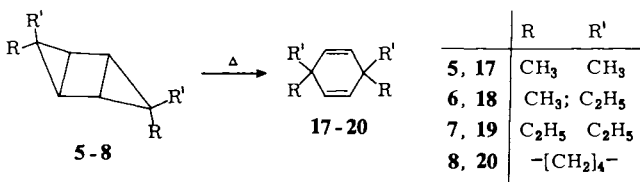
Die Cyclodimeren **6–8** geben sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vor allem durch ein Singulett der vier Ringprotonen bei ca. 1 ppm zu erkennen. Die Signale der α-Protonen der

*exo*-ständigen Alkylgruppen liegen immer bei niedrigerem Feld als die der entsprechenden *endo*-Protonen (siehe exp. Teil). Analoges findet man auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5**<sup>7</sup>). Lage, Aufspaltungsbild (ABX-Spektrum) und Kopplungskonstanten der Signale der sechs Ringprotonen in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Cyclotrimeren **14**–**16** entsprechen vollständig denen des Hexamethylderivats **13**<sup>2</sup>). Die Konstitution von **13** ist zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert<sup>3</sup>).

Demgegenüber besitzen die Cyclotetrameren **10**–**12** zwei stereoisomere Grundgerüste: **a** (*anti,syn,anti*) und **b** (*anti,anti,anti*). Bei **10** wird diese Isomerie des Grundgerüsts durch die *exo,endo*-Isomerie der verschiedenen Alkylsubstituenten in 3-Stellung der Dreiringe überlagert. Das Gaschromatogramm von **10** weist fünfzehn Peaks im Tetramerenbereich auf, die zu maximal 13% im Gemisch auftreten. Es war nicht möglich, einzelne Isomere rein abzutrennen und zu charakterisieren.

**12** besteht zu 95% aus dem *anti,anti,anti*-Isomeren **12b**, das sich leicht aus Diethylether umkristallisieren läßt. Das zweite, im Gemisch zu 2,9% vorhandene Isomere ist vermutlich **12a**; es konnte nur durch GC/MS-Kopplung nachgewiesen werden. Dagegen enthält **11** die Isomeren **a** und **b** im Molverhältnis 5:3. Beide konnten durch Umkristallisieren in 99,7- bzw. 95proz. Reinheit gewonnen werden. Die Strukturzuordnung des *anti,syn,anti*-Isomeren **11a** und der *anti,anti,anti*-Isomeren **11b** und **12b** erfolgte auf Grund der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Das hochsymmetrische **11a** zeigt in Analogie zu **9a**<sup>1</sup>) nur ein Singulett bei  $\delta = 0.23$  für die acht Dreiringprotonen und zwei Quartetts im Verhältnis 1:1 für die Methylenprotonen der Ethylgruppen bei  $\delta = 1.41$  und 1.17. Die acht Ringprotonen in **11b** und **12b** treten dagegen wie bei **9b**<sup>1</sup>) als Multipletts in zwei Gruppen mit je vier Protonen im Bereich von  $\delta = 1.3$ – $1.16$  und  $0.18$ – $0.33$  auf. Die *anti,anti,anti*-Struktur von **9b** ist außerdem durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen worden<sup>8</sup>).

Die Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]hexan-Derivate **5**–**8** lagern sich, wie andere Verbindungen dieses Typs<sup>9,10</sup>), in der Hitze schnell und praktisch quantitativ in die entsprechenden 3,3,6,6-Tetraalkyl-1,4-cyclohexadiene **17**–**20** um. Diese Isomerisierungen verlaufen bei 150°C langsam (z. B. **8**→**20** zu 87% nach 30 h) und sind bei 200°C nach ca. 4 h beendet.



Die drei *exo/endo*-isomeren 3,6-Diethyl-3,6-dimethyltricyclo[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]hexane **6a**–**c** wandeln sich hierbei in zwei *cis/trans*-isomere 3,6-Diethyl-3,6-dimethyl-1,4-cyclohexadiene **18a** und **b** im Verhältnis 48:52 (GC) um. Aus dem Verhältnis der Ausgangs- und Endprodukte kann geschlossen werden, daß aus **6b** das *trans*-Derivat **18b** und aus **6a** und **c** (17 und 31%) das *cis*-Derivat **18a** entsteht.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß in 3-Stellung dialkylierte Cyclopropene mit Palladium(0)-Katalysatoren einheitlich reagieren. An phosphanfreien Palladium(0)-Verbindungen entstehen bevorzugt Cyclodi- und -tetramere, an phosphanhaltigen Pal-

ladium(0)-Verbindungen dagegen nahezu ausschließlich Cyclotrimere. Dieses Reaktionsprinzip wird jedoch durchbrochen, wenn man eine Alkylgruppe in 3-Stellung des Cyclopropens durch eine Phenylgruppe ersetzt. Anstelle der Doppelbindungsreaktion erfolgt dann, wie früher von uns bei Reaktionen von **1** mit Acrylestern<sup>11</sup> oder CO<sup>12</sup>) an Nickel(0)-Katalysatoren beobachtet, die Spaltung einer  $\sigma$ -Bindung des Dreirings unter Ausbildung eines Palladiumvinylcarben-Derivates<sup>13</sup>).

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – MS<sup>14</sup>): Varian-MAT CH 5 bei 70 eV. – <sup>1</sup>H-NMR<sup>15</sup>): Bruker WP 80 (Tetramethylsilan als interner Standard). – GC<sup>16</sup>): Becker Packard 417, FID, für **5** – **8**, **13** – **16** und **17** – **20**, 50-m-Kapillarsäule OV 101; Trägergas He, Temp. 160 – 250°C (Heizrate 4°C/min); für **9** – **12**: 10-m-Kapillarsäule OV 101; He; Temp. 200 – 250°C (4°C/min). – C/H-Analyse: Firma Dornis u. Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr.

**Chemikalien:** Triisopropylphosphan (Strem Chemicals). Nach Literaturvorschriften wurden hergestellt: Pd(DBA)<sub>2</sub><sup>17</sup>); 3-Ethyl-3-methylcyclopropen (**2**), 3,3-Diethylcyclopropen (**3**) und Spiro[4.2]hept-1-en (**4**) analog Lit.<sup>18</sup>) [**2** aus 2-Chlor-1-ethyl-1-methylcyclopropan bei 90°C; **3** und **4** aus den entsprechenden 2-Bromcyclopropan-Derivaten bei 40°C].

### Cyclooligomerisierung von 3,3-disubstituierten Cyclopropenen

1) 3,6-Diethyl-3,6-dimethyl-trans-tricyclo[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]hexan (**6**) und 3,6,9,12-Tetraethyl-3,6,9,12-tetramethylpentacyclo[9.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>8,10</sup>]dodecan (**10**): Zu 0.68 g (1.1 mmol) Pd(DBA)<sub>2</sub> in 20 ml Toluol werden bei Raumtemp. unter Rühren in 3 h 15 g 97.9proz. (GC) **2** [d. s. 14.6 g (0.178 mol)] getropft, wobei sich die Lösung erwärmt; bei Erreichen von 40°C wird mit einem Wasserbad gekühlt, beim restlichen Zutropfen lag die Innentemp. 3 – 4°C oberhalb der Badtemperatur.

Man rührt noch 2 h bei 40°C und destilliert dann das Reaktionsprodukt vom Katalysator ab. Nach Toluol erhält man 12 g (82%) **6** vom Sdp. 64 – 66°C/10 Torr mit (GC): 16.7% **6a**; 52.2% **6b** und 31.1% **6c**. Anschließend gehen 2.6 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis 70°C/0.001 Torr über; Zusammensetzung (GC): 0.6% **6a**; 2.0% **6b**; 1.8% **6c** [d. s. 0.10 g **6**]; 3.5%; 5.2%; 7.4% und 12% **14** [4 Isomere, d. s. 0.40 g (2.8%)] und 72.2% **10** [15 Isomere; d. s. 1.9 g (13%)]. – MS (70 eV): M<sup>+</sup>: 164, 246 und 328.

**6**: MS (70 eV): *m/e* = 164 (M<sup>+</sup>, 8%); 159 (8); 135 (64); 107 (100); 105 (25); 93 (55); 91 (53); 79 (33); 77 (22); 43 (16); 41 (30); 39 (12). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.59 (q mit Feinstruktur, *J* = 7.0 Hz, 1.9 H); 1.16 – 0.83 (m, 18.1 H).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub> (164.3) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.73 H 12.14

2) 3,3,6,6-Tetraethyl-trans-tricyclo[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]hexan (**7**) und 3,3,6,6,9,9,12,12-Octaethylpentacyclo[9.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>8,10</sup>]dodecan (**11**): Analog 1) setzt man in einer dunkelroten Lösung von 0.75 g (1.3 mmol) Pd(DBA)<sub>2</sub> in 20 ml Toluol 15.4 g [GC: 97.3%; d. s. 15 g (0.156 mol)] **3** um. Die Destillation ergibt nach Toluol 10.6 g 99.9proz. (GC) **7** (71%) vom Sdp. 47 – 49°C/0.35 Torr und 3.2 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. 150 – 190°C/0.001 Torr, die in der Vorlage teilweise kristallisiert. – Zusammensetzung (GC): 0.4% **7**; 6.9% Isomeres von **15** [d. s. 0.22 g (1.5%)]; 16.8% **15** [d. s. 0.54 g (3.6%)]; 47.9% **11a** [d. s. 1.5 g (10%)] und 27.0% **11b** [d. s. 0.89 g (6%)]; 1.1 g schwarzer, zäher Rückstand.

Aus der hochsiedenden Fraktion können durch zweimaliges Umkristallisieren aus Diethylether bei – 78°C 1.45 g 99.7proz. **11a** (farblose Kristalle) vom Schmp. 162 – 163°C gewonnen werden.

Aus dem Filtrat werden nach Abzug des Lösungsmittels durch Umkristallisieren aus 4 ml Toluol/10 ml Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  0.40 g 95.1proz. (GC) **11b**, Rest (GC) 4.9% **11a**, vom Schmp.  $100-104^{\circ}\text{C}$  erhalten.

**7**: MS (70 eV):  $m/e = 192$  ( $\text{M}^+$ , 26%); 163 (83); 135 (43); 121 (59); 107 (100); 93 (96); 79 (79); 69 (30); 55 (37); 41 (50); 39 (50). –  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.61$  (q mit Feinstruktur,  $J = 7$  Hz; 4 H); [1.08 (s); 1.04 (q mit Feinstruktur,  $J = 7$  Hz); 0.90 (t mit Feinstruktur,  $J = 7$  Hz) zusammen 20 H].

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}$  (192.3) Ber. C 87.42 H 12.58 Gef. C 87.59 H 12.39

**11a**: MS (70 eV):  $m/e = 384$  ( $\text{M}^+$ , 84%); 355 (32); 285 (24); 271 (14); 259 (18); 229 (16); 215 (68) ... 55 (100); 43 (100) (zwischen 215 und 55 Zählspektrum). –  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = [1.41$  u.  $1.17$  (zwei q mit Feinstruktur,  $J = 7.0$  Hz) und  $0.92$  (t mit Feinstruktur,  $J = 7.0$  Hz) zusammen 40 H];  $0.23$  (s, 8 H).

$\text{C}_{28}\text{H}_{48}$  (384.7) Ber. C 87.42 H 12.58 **11a**: Gef. C 87.48 H 12.52

**11b**: Gef. C 87.38 H 12.47

**11b**: MS (70 eV):  $m/e = 384$  ( $\text{M}^+$ , 12%); 355 (35); 287 (36); 271 (17); 259 (17); 245 (30); 218 (37); 189 (40); 179 (43) ... 55 (100); 43 (77) (zwischen 179 und 55 Zählspektrum). –  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.80$  (q,  $J = 7.0$  Hz, 2 H);  $1.55-0.6$  (m, 42 H) und  $0.18$  (m, 4 H).

**3**) *Dispirocyclopentan-1,3'-trans-tricyclo[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]hexan-6',1''-cyclopentan]* (**8**) und *Tetra-spiropentacyclo[9.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>8,10</sup>]dodecan-3,1':6,1'';9,1'''';12,1''''-tetrakisyclopentan]* (**12**): Analog **1**) erhält man in einer Lösung von 0.58 g (0.97 mmol)  $\text{Pd}(\text{DBA})_2$  in 20 ml Toluol aus 18.5 g [97.2% (GC); d. s. 18 g (0.191 mmol)] **4** nach Destillation 8.5 g 99proz. **8** (47%) vom Sdp.  $68-70^{\circ}\text{C}/0.001$  Torr (farblose Kristalle vom Schmp.  $48^{\circ}\text{C}$ ) und 5.0 g vom Sdp. 150 bis  $200^{\circ}\text{C}/0.001$  Torr, die in der Vorlage teilweise kristallisieren; Zusammensetzung (GC/MS): 4.5% ( $\text{M}^+$  188); 20.9% **8** [d. s. 1.0 g (5.5%)]; 6.0% **16** [d. s. 0.30 g (1.7%)]; 2.9% ( $\text{M}^+$  376); 4.5% ( $\text{M}^+$  234; DBA); 55.5% **12b** [d. s. 2.75 g (15.3%)]; Rest (6.7%) 8 Peaks < 1%. Aus der höhersiedenden Fraktion lassen sich durch zweimaliges Umkristallisieren aus Diethylether 1.4 g reines **12b** (GC) als farblose Kristalle vom Schmp.  $154^{\circ}\text{C}$  gewinnen.

**8**: MS (70 eV):  $m/e = 188$  (12%,  $\text{M}^+$ ); 159 (11); 145 (76); 131 (50); 119 (47); 117 (42); 105 (27); 91 (100); 79 (51); 67 (27) und 41 (41). –  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.74$  (m, 16 H) und  $1.32$  (s, 4 H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}$  (188.3) Ber. C 89.29 H 10.71 Gef. C 89.23 H 10.69

**12**: MS (70 eV):  $m/e = 376$  ( $\text{M}^+$ , 3%); 307 (12); 281 (18); 268 (13); 225 (23); 214 (69); 145 (100); ab 145 Zählspektrum. –  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.7-1.3$  (m, 32 H);  $1.16$  (m, 4 H) und  $0.33$  (m, 4 H).

$\text{C}_{28}\text{H}_{40}$  (376.6) Ber. C 89.29 H 10.71 Gef. C 89.29 H 10.69

#### Cyclotrimerisierung von 3,3-disubstituierten Cyclopropenen

**1**) *3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyltetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan* (**14**): Zur Lösung von 0.47 g (0.80 mmol)  $\text{Pd}(\text{DBA})_2$  und 0.13 g (0.80 mmol) Triisopropylphosphan in 20 ml Toluol werden bei Raumtemp. in 3 h 15.6 g 97.5proz. (GC) **2** [d. s. 15.2 g (0.186 mol)] getropft. Dabei erwärmt sich die Mischung sehr schnell auf  $40^{\circ}\text{C}$ , deshalb wird durch Wasserbadkühlung die Innentemp. auf  $35-40^{\circ}\text{C}$  gehalten. Nach weiteren 2 h Röhren bei  $40^{\circ}\text{C}$  wird destilliert. Nach 16.2 g Toluol vom Sdp. Raumtemp./0.1 Torr erhält man 14.5 g (95.5%) **14** vom Sdp.  $40-55^{\circ}\text{C}/0.001$  Torr; GC/MS: 4 Isomere mit 23.1% ( $\text{M}^+$  246), 42.1% (zwei nicht getrennte Peaks im Verhältnis ca. 60:40;  $\text{M}^+$  246) und 34.8% ( $\text{M}^+$  246); 0.9 g zäher dunkler Rückstand. –  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.25$  (dq,  $J = 7$  Hz, 4 H);  $1.1-0.9$  (m, 22 H);  $0.37$  (zwei s, 2 H);  $0.25$  (m, 2 H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}$  (246.4) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.65 H 12.31

2) 3,3,6,6,9,9-Hexaethyl-trans-tetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan (15): Analog 1) werden 14.6 g 97.3proz. (GC) **3** in einer Lösung von 0.75 g (1.3 mmol) Pd(DBA)<sub>2</sub> und 0.21 g (1.3 mmol) Triisopropylphosphan in 20 ml Toluol in 2 h cyclotrimerisiert. Destillation des Reaktionsgemisches liefert neben 21.9 g Vorlauf vom Sdp. Raumtemp./12 Torr, der 99.7% Toluol und 0.34% **7** enthält (GC) 14.1 g 99.5proz. (GC) **15** (99%) vom Sdp. 77–79°C/0.001 Torr; 0.9 g dunkler Rückstand. – MS (70 eV): *m/e* = 288 (M<sup>+</sup>, 17); 259 (94); 217 (76); 189 (29); 175 (54); 161 (70); 147 (41); 133 (29); 119 (55); 105 (41); 91 (37); 71 (37); 55 (79) und 43 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.6–1.0 (m, 10 H); 1.0–0.6 (m, 22 H); 0.32 (s, X-Komponente des ABX-Systems; 2 H); 0.22 (Erscheinungsbild eines dd, B-Komponente des ABX-Systems; 2 H).

C<sub>21</sub>H<sub>36</sub> (288.5) Ber. C 87.42 H 12.58 Gef. C 87.39 H 12.55

3) Trispiro[tetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan-3,1':6,1'':9,1'''-tricyclopentan] (16): Analog 1) werden 17.7 g (188 mmol) **4** in einer rötlichen Lösung von 0.70 g (1.2 mmol) Pd(DBA)<sub>2</sub> und 0.20 g (1.2 mmol) Triisopropylphosphan in 30 ml Toluol cyclotrimerisiert. Anschließend Destillation liefert nach Toluol bei 10<sup>-3</sup> Torr und einer Badtemp. von 80°C 0.16 g (0.86%) **8**, die sich als farblose Kristalle in der Destillationsbrücke niederschlagen, und 14.1 g (80%) reines (GC) **16** vom Sdp. 130°C/10<sup>-3</sup> Torr, die in der Vorlage kristallisieren; Schmp. 55°C; 0.5 g dunkler Rückstand. – MS (70 eV): *m/e* = 282 (M<sup>+</sup>, 6%); 213 (90); 159 (23); 145 (100); 131 (30); 117 (31); 91 (69); 79 (29); 67 (63) und 41 (81). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.5 (m, 22 H); 1.19 (m + Erscheinungsbild eines dd, A-Komponente des ABX-Systems, 4 H); 0.53 (s, X-Komponente des ABX-Systems, 2 H); 0.23 (Erscheinungsbild eines dd, B-Komponente des ABX-Systems, 2 H).

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub> (282.5) Ber. C 89.29 H 10.71 Gef. C 89.4 H 10.69

*Thermische Isomerisierung der 3,3,6,6-Tetraalkyltricyclo[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]hexane 5–8 zu den 3,3,6,6-Tetraalkyl-1,4-cyclohexadienen 17–20*

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 2–4 g des jeweiligen Tricyclohexanderivats **5–8** werden 4 h auf 200°C erhitzt (**5** und **6** im Bombenrohr). Anschließend wird unter vermindertem Druck destilliert und die Zusammensetzung der Destillate durch GC bestimmt. Die Einzelergebnisse und physikalischen Daten der Produkte sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Isomerisierung der Cyclodimeren **5–8** zu den 3,3,6,6-Tetraalkyl-1,4-cyclohexadienen **17–20** bei 200°C

Tricyclohexan Nr.	g (h)	1,4-Cyclohexadien		Sdp. °C/Torr	<sup>1</sup> H-NMR <sup>a)</sup>	MS M <sup>+</sup>
		Nr. g	Zusammensetzung (% GC)			
<b>5</b>	3.5 (4)	<b>17</b>	98.5 ( <b>17</b> ),	128/760	5.38 (s, 4 H); 1.05 (s, 12 H)	136
		3.3	1.5 ( <b>5</b> )			
<b>6</b>	2.6 (4)	<b>18</b>	47.8 ( <b>18a</b> ),	55/10	5.35 (s, 2.1 H); 5.30 (s, 1.9 H); 1.28–1.31 (2 q, <i>J</i> = 7.5 Hz, 4 H); 0.98 (s, 6 H); 0.75, 0.73 (2 t, 6 H)	146
		2.5	52.2 ( <b>18b</b> )			
<b>7</b>	3.0 (4)	<b>19</b>	96.6 ( <b>19</b> )	66/0.01	5.34 (s, 4 H); 1.30 (q mit Feinaufspaltung <i>J</i> = 7.5 Hz, 8 H); 0.75 (t mit Feinaufspaltung <i>J</i> = 7.5 Hz, 12 H)	192
		2.9				
<b>8</b>	4.9 (4)	<b>20</b>	99.7 ( <b>20</b> ),	77/0.5	5.48 (s, 4 H); 1.87–1.31 (m, 16 H)	188
		4.1	0.3 ( <b>8</b> )			

<sup>a)</sup> 80 MHz; in CDCl<sub>3</sub>; δ-Werte (Standard TMS).

- 1) IV. Mittel.: *P. Binger, J. McMeeking und U. Schuchardt*, Chem. Ber. **113**, 2372 (1980).
- 2) *P. Binger, G. Schroth und J. McMeeking*, Angew. Chem. **86**, 518 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 465 (1974).
- 3) *C. Krüger und P. J. Roberts*, Cryst. Struct. Commun. **1974**, 459.
- 4) *M. Engelhardt und W. Lütke*, Angew. Chem. **84**, 346 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 310 (1972).
- 5) *W. Spielmann, D. Kaufmann und A. de Meijere*, Angew. Chem. **90**, 470 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 440 (1978).
- 6) *P. Binger und J. McMeeking*, Angew. Chem. **87**, 383 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 371 (1975).
- 7) *P. Binger und M. J. Doyle*, J. Organomet. Chem. **162**, 195 (1978).
- 8) *C. Krüger und D. J. Brauer*, unveröffentlicht.
- 9) *C. D. De Boer, D. H. Wadsworth und W. C. Perkin*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 861 (1973).
- 10) *A. Padwa, Th. J. Blacklock, R. Loza und R. Polniaszek*, J. Org. Chem. **45**, 2181 (1980).
- 11) *P. Binger und J. McMeeking*, Angew. Chem. **86**, 518 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 466 (1974).
- 12) *P. Binger und A. Brinkmann*, Chem. Ber. **111**, 2689 (1978).
- 13) *P. Binger*, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 14) *D. Henneberg, H. Damen und W. Schmöller*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 15) *E. G. Hoffmann, R. Benn und G. Schroth*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 16) *G. Schomburg und G. Sagheb*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 17) *T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ichij, J. J. Bonnet und J. A. Ibers*, J. Organomet. Chem. **65**, 253 (1974).
- 18) *P. Binger*, Synthesis **1974**, 190.

[306/80]