

Reaktionen der Methylencyclopropane, V<sup>1)</sup>

## Palladium(0)-katalysierte Codimerisierungen des Methylencyclopropanes mit Acrylsäureestern oder 1,2-Ethylendicarbonsäureestern

Paul Binger\* und Ulf Schuchardt<sup>1a)</sup>

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

Eingegangen am 16. Februar 1981

---

Triorganylphosphan-haltige Palladium(0)-Verbindungen katalysieren die Codimerisierung des Methylencyclopropanes (**1**) mit Acrylsäure-, *trans*-Crotonsäure- oder *trans*-Zimtsäure-methylestern sowie mit Fumarsäure-diethylester und Maleinsäure-dimethylester zu den entsprechenden Methylencyclopentancarbonsäureestern **3**, **4**, **5** bzw. den Methylencyclopentadecarbonsäureestern **12**. Mit Maleinsäure-diethylester entstehen neben **12b** auch Cooligomere, die zwei mol **1** und ein (*cis/trans*-**14**) oder zwei mol (*cis/trans*-**15**) des Diesters enthalten.

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

#### Palladium(0)-catalyzed Codimerisation of Methylencyclopropane with Methyl Acrylates and 1,2-Ethylendedicarboxylic Esters

Triorganylphosphane-modified palladium(0) compounds catalyze the codimerization of methylencyclopropane (**1**) with methyl *trans*-crotonate or *trans*-cinnamate to give the methylencyclopentane-carboxylic esters **3**, **4**, **5**; diethyl fumarate or dimethyl maleate and **1** lead to the methylencyclopentane-dicarboxylic esters **12**. With diethyl maleate besides *cis/trans*-**12b** also oligomers containing two mols of **1** and one (*cis/trans*-**14**) or two mols of the diester (*cis/trans*-**15**) are formed.

---

Durch Palladium(0)-Verbindungen katalysierte Cycloadditionen des Methylencyclopropanes (**1**) an C=C-Doppelbindungen zeichnen sich durch eine hohe Selektivität aus, da bei diesen Reaktionen der Dreiring ausschließlich zwischen C-2 und C-3 geöffnet wird<sup>2)</sup>. Nachdem wir früher über katalysierte Cycloadditionen von **1** an Allene<sup>3)</sup>, Alkene und Alkadiene<sup>1)</sup> berichtet haben, werden im folgenden Analogreaktionen von **1** mit Acrylsäureestern und 1,2-Ethylendicarbonsäureestern ausführlich behandelt; die Ergebnisse sind bisher nur in einer Kurzmitteilung<sup>4)</sup> bekanntgegeben worden.

Die in der Zwischenzeit bekanntgewordenen Pd<sup>0</sup>-katalysierten Cycloadditionen von [2-(Acetoxymethyl)allyl]trimethylsilan an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ester führen zu den gleichen

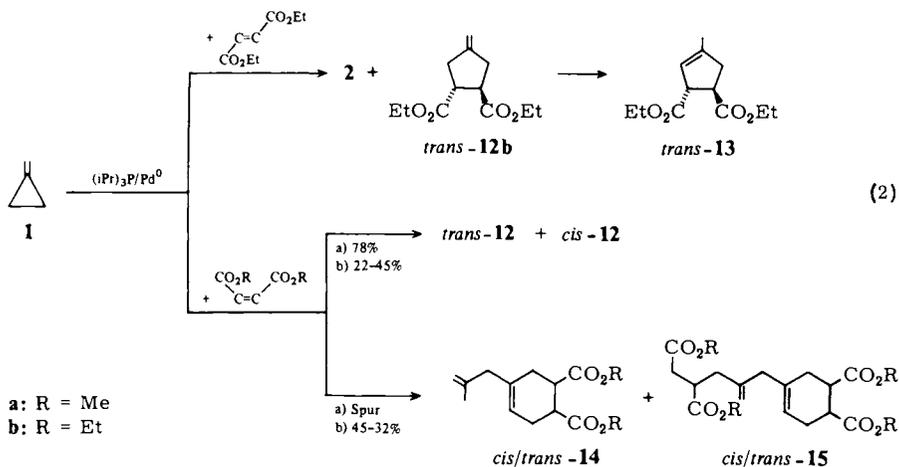
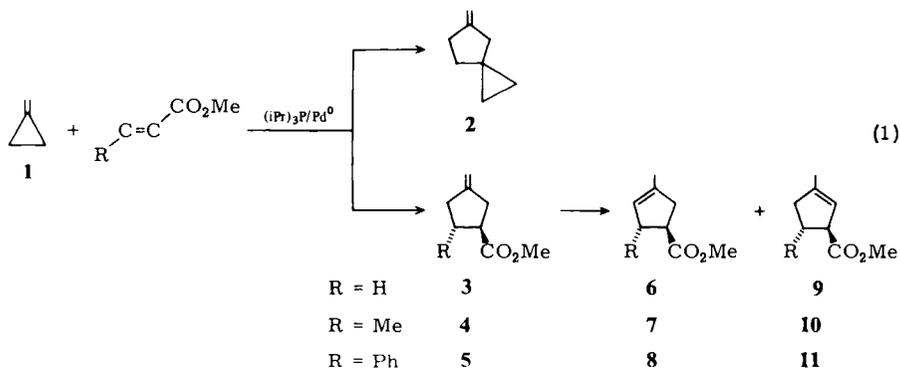
---

<sup>1a)</sup> Neue Anschrift: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 13.100 Campinas S.P., Brasilien.

Produkten<sup>5)</sup> und dürften über die gleichen palladiumorganischen Zwischenstufen verlaufen<sup>6)</sup> wie die von uns gefundenen Cycloadditionen des Methylencyclopropan.

Unter dem Einfluß von Triisopropylphosphan-haltigen Palladium(0)-Katalysatoren (Molverh. P: Pd = 1:1) reagiert Methylencyclopropan (**1**) mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern wie z. B. Methylacrylat, -crotonat oder -cinnamat bei 100–140°C zu den Methylencyclopentancarbonsäure-methylestern **3**, **4** und **5** mit 40% (**5**) bis 80% (**3**) Ausbeute. Unter den gleichen Bedingungen erhält man mit Fumarsäure-diethylester oder Maleinsäure-dimethylester die 4-Methylen-1,2-cyclopentandicarbonsäure-dialkylester **12** in 75–85prozent. Ausbeute, wobei aus dem Fumarsäureester praktisch nur *trans*-**12b** entsteht, während der Maleinsäureester ein *cis/trans*-Gemisch von **12a** liefert. Uneinheitlich verläuft die Codimerisierung von **1** mit Maleinsäure-diethylester, denn neben *cis/trans*-**12b** entstehen auch höhere Cooligomere aus zwei mol **1** und einem mol (**14b**) bzw. zwei mol (**15b**) Maleinsäure-diethylester. **14b** und **15b** treten dabei als *cis*- und *trans*-Isomere mit bis zu 24% (**14b**) bzw. 44% (**15b**) Ausbeute auf.

Bei all diesen Codimerisierungen findet in einer Nebenreaktion Cyclodimerisierung von **1** zu 5-Methylenspiro[2.4]heptan (**2**) statt, die allerdings nur bei den Reaktionen mit Methylcrotonat und -cinnamat in nennenswertem Umfang beobachtet wird.



Als Katalysatoren haben wir äquimolare Gemische von Bis(dibenzylidenaceton)palladium [Pd(DBA)<sub>2</sub>] und Triisopropylphosphan (Typ A) oder „in situ“ aus Palladiumacetylacetonat, Triisopropylphosphan und Ethoxydiethylaluminium (Molverh. 1:1:2) (Typ B) bzw. aus (η<sup>3</sup>-Allyl)(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)palladium und Triisopropylphosphan (Molverh. 1:1) (Typ C) gewonnene Palladium(0)-Verbindungen verwendet. In letzterem Fall dürfte primär der von *Werner* beschriebene Zweikernkomplex (η<sup>3</sup>-Allyl)(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)bis(triisopropylphosphan)dipalladium<sup>7)</sup> entstehen, der unter reduktiver Eliminierung die aktive Pd<sup>0</sup>-Spezies liefern kann. Dieser kann daher auch als Katalysator verwendet werden. Die Aktivität der verschiedenen Pd<sup>0</sup>-Katalysatoren ist bei einem Pd:Phosphan-Verhältnis von 1:1 nahezu gleich. Mit zunehmendem Phosphananteil sinkt die Aktivität der Katalysatoren deutlich ab, bei einem Pd:Phosphan-Verhältnis von 1:4 unterbleibt die Codimerisierung völlig.

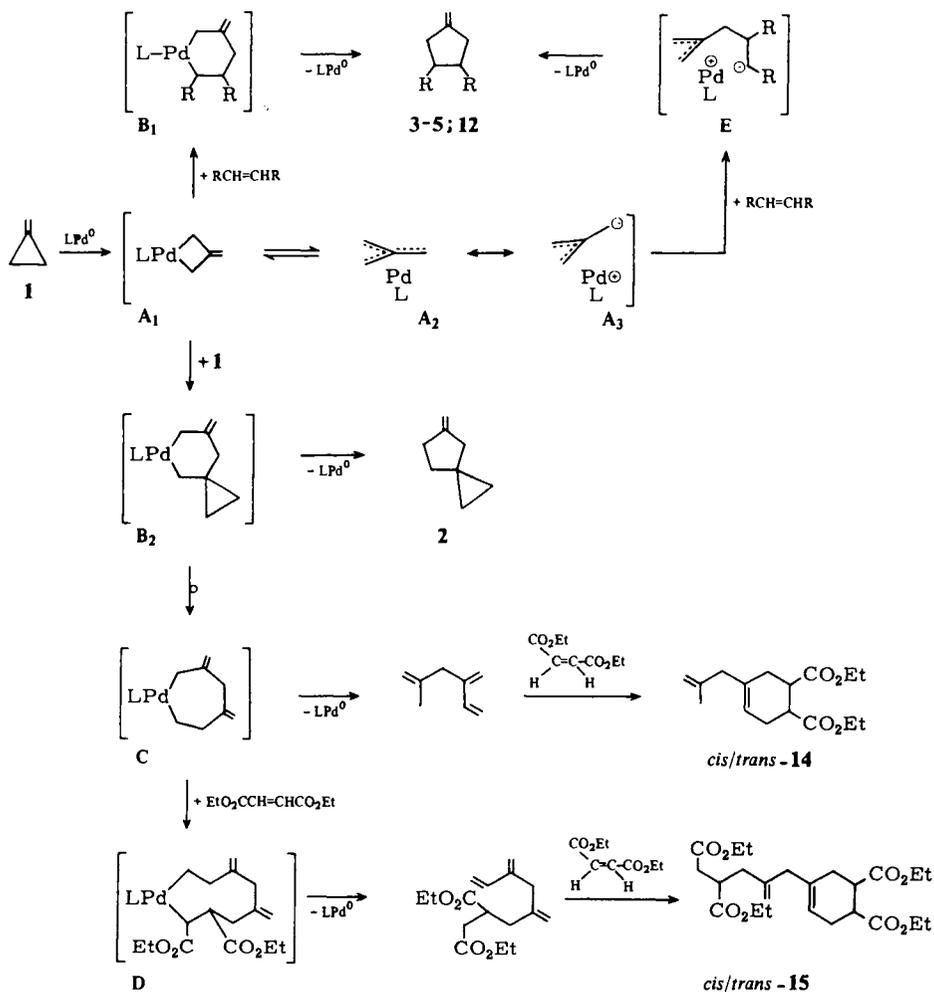
Bei der Cooligomerisierung von **1** mit Maleinsäure-diethylester ist die Produktverteilung deutlich vom Typ des Katalysators abhängig (vgl. Tab. 4). Am Pd(DBA)<sub>2</sub>/P(iPr)<sub>3</sub>-Katalysator entstehen **12b**, **14b** und **15b** in nahezu gleichen Teilen (jeweils mit ca. 21–24% Ausbeute), während mit Hilfe der beiden „in situ“-Katalysatoren bevorzugt **12b** und **15b** gebildet werden (Typ B: 31% **12b**, 44% **15b**; Typ C: 45% **12b**, 9% **14b** und 24% **15b**). Zusätzlich wird beim Katalysatortyp C auch eine Abhängigkeit der Produktverteilung von der Art des verwendeten Phosphans beobachtet; so wird z. B. bei Verwendung von Triethylphosphit anstelle von Triisopropylphosphan die Cooligomerbildung zugunsten der Codimerenbildung zurückgedrängt. Im einzelnen ist die Produktsteuerung durch die Art der Organylreste des Phosphans jedoch noch nicht untersucht worden.

Daneben hat sich gezeigt, daß die Ausbeute und die Reinheit der Codimeren durch die Reaktionsbedingungen (Zeit, Temperatur, Lösungsmittel) stark beeinflußt werden. So findet bei 100°C ohne Lösungsmittel keine Codimerisierung zwischen **1** und Fumarsäure-diethylester statt. In THF setzt sich der Diester unter den gleichen Bedingungen zu 35%, in Toluol dagegen zu 93% um, wobei **12b** mit 61 bzw. 81% Ausbeute gebildet wird (siehe Tab. 3). Die Codimerisierung von Methylacrylat mit **1** zu **3** verläuft in Toluol bei 100°C sehr langsam (ca. 40% Umsatz nach 20 h), was die Bildung höherer Oligomere begünstigt. Bei 130–140°C dagegen erhält man aus Methylacrylat und **1** nach 2.5 Stunden 84% **3** (vgl. Tab. 2). Längere Reaktionszeiten bei 130–140°C bewirken eine palladiumkatalysierte Isomerisierung von **3** zu **6** und **9**. Entsprechende Isomerisierungen von **4** und **12** unter Wanderung der Doppelbindung in den Ring sind sowohl thermisch wie auch katalytisch durchführbar: aus Methylcrotonat und **1** erhält man nach 16 h bei 100°C ein Gemisch von **4** und **7** im Verh. 85:15; Diethylfumarat und **1** liefern nach 4 Stunden bei 110°C reines *trans*-**12b**, das nach 10 Stunden zu 19% in *trans*-**13** isomerisiert ist.

Bei den schnell verlaufenden Codimerisierungen von **1** mit Methylacrylat, Dialkylfumarat oder Dialkylmaleat zwischen 130 und 140°C ist es unvorteilhaft, die beiden Substrate zusammen mit dem Katalysator auf die Reaktionstemperatur zu bringen, da hierbei eine kontrollierte Abführung der Reaktionswärme nicht mehr gewährleistet ist. In solchen Fällen empfiehlt sich, den Katalysator zusammen mit dem Ester vorzulegen und bei 130–140°C eine Lösung von **1** in Toluol zuzupumpen (vgl. Tab. 2, Versuch 6 u. 7).

Die Konstitutionsaufklärung der dargestellten Cooligomeren **3–15** erfolgte nach Reingewinnung durch fraktionierende Destillation bzw. präparative GC oder HPLC (**14**, **15**) vor allem mittels spektroskopischer Methoden. Die Isomerisierungsprodukte **6–11** konnten nicht in reiner Form gewonnen werden und mußten in Mischung mit **3** bzw. **4** oder **5** charakterisiert werden.

Elementaranalysen, massenspektroskopisch ermittelte Molekülmassen und IR-Spektren stimmten mit den vorgeschlagenen Konstitutionen überein, die vor allem aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren abgeleitet wurden (siehe exp. Teil). Überdies sind die Daten der IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **3**<sup>8)</sup>, **4**, **5** und *cis*- bzw. *trans*-**12a** bekannt<sup>5)</sup>.



Der von uns angenommene Verlauf der Pd<sup>0</sup>/PR<sub>3</sub>-katalysierten Codimerisierungen von **1** mit elektronenarmen Olefinen ist im Schema dargestellt. Danach beginnt die Reaktion mit einer Öffnung des Dreiringes zwischen C-2 und C-3. In dem hierbei entste-

henden Palladiumkomplex ist laut MO-Berechnungen<sup>9)</sup> die dipolare  $\eta^3$ -Form **A**<sub>3</sub> gegenüber der symmetrischen  $\eta^4$ -Form **A**<sub>2</sub> aus elektronischen Gründen begünstigt. Die Insertion eines Zweit-Olefins in die Pd–C-Bindung führt über Palladacyclohexan-Derivate **B**<sub>1</sub> bzw. **B**<sub>2</sub> nach reduktiver Eliminierung zu den Codimeren **2**–**5** und **12**. Die von anderer Seite vorgeschlagene<sup>6a)</sup> dipolare Zwischenstufe **E** halten wir für wenig wahrscheinlich, weil sie weder die Abhängigkeit der Codimerisierungsgeschwindigkeit von der Zahl der am Palladium gebundenen Phosphanliganden (siehe S. 3315), noch das Ausbleiben einer *trans/cis*-Isomerisierung bei den Reaktionen mit Methyl-*trans*-crotonat und -*trans*-cinnamat oder Diethylfumarat erklärt.

Überraschend ist das unterschiedliche Verhalten von Dimethyl- und Diethylmaleat. Der nahezu ausschließlichen Bildung von *cis/trans*-**12a** mit Dimethylmaleat steht die in beträchtlichem Umfang stattfindende Cooligomerisierung zu *cis/trans*-**14** und -**15** mit Diethylmaleat gegenüber. Hierfür sind offenbar zwei Faktoren verantwortlich:

1. Die Addition von **1** an **A**<sub>1–3</sub> zu **B**<sub>1</sub> kann mit der von Diethylmaleat zu **B**<sub>1</sub> konkurrieren.

2. **B**<sub>2</sub> reagiert unter Cyclopropyl/3-Butenylumlagerung zu **C** weiter, das unter Einschub von Diethylmaleat das Palladacyclononan-Derivat **D** bilden kann.

Aus **C** und **D** entstehen im Verlauf einer Hydridübertragung offenkettige 1,3-Butadienderivate, die mit Diethylmaleat und -fumarat über eine Diels-Alder-Reaktion die gefundenen Produkte *cis/trans*-**14** und **15** liefern können.

Die nur mit den Dialkylmaleaten beobachtete *cis/trans*-Isomerisierung findet wahrscheinlich nicht, wie von anderer Seite vorgeschlagen<sup>6a)</sup>, bei einer palladiumorganischen Zwischenstufe statt, sondern ist der Cooligomerisierung vorgelagert. Dafür sprechen die auch in Abwesenheit von **1** beobachteten Isomerisierungen von Dialkylmaleaten zu Dialkylfumaraten an den verwendeten Palladiumkatalysatoren. Ferner konnte gezeigt werden, daß während der Cooligomerisierung sehr schnell die Fumarate neben den Maleaten auftreten, die beide etwa gleich schnell zu den *cis/trans*-Produkten **12** bzw. **14** und **15** weiterreagieren.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – IR<sup>10)</sup>: Perkin-Elmer 521. – MS<sup>11)</sup>: Varian CH-5 bei 70 eV. – <sup>1</sup>H-NMR<sup>12)</sup>: Bruker WP 80 (innerer Standard TMS). – <sup>13</sup>C-NMR<sup>13)</sup>: Bruker WP 80 (innerer Standard TMS); die Multiplizität der Signale wurde durch „off resonance“-Entkopplung bestimmt. – GC: analytisch<sup>14)</sup>: Becker Packard 25–100 m OV 101; 80–240°C (4°/min); He; FID.-präparativ<sup>15)</sup>: Säulenmaterial und Bedingungen siehe Exp. – HPLC<sup>16)</sup>: Nucleosil-5-C<sub>18</sub> (1150 mm; Ø 4 mm); Raumtemp.; mobile Phase: Methanol/Wasser (5:1); Durchfluß 0.7 ml/min; 138 bar. – Elementaranalysen: Firma Dornis u. Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr.

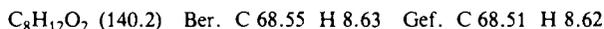
Chemikalien: Acrylsäure-methylester, Maleinsäure-dimethyl- und -diethylester, Fumarsäure-diethylester (BASF); *trans*-Crotonsäure-methylester, *trans*-Zimtsäure-methylester (Merck-Schuchardt); Palladiumacetylacetonat (WL Heraeus GmbH, Hanau); Triisopropylphosphan (Strem Chemicals); Triethylphosphit (Ega Chemie, Steinheim). Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: Methylcyclopropan (**1**)<sup>17)</sup>; Bis(dibenzylidenaceton)palladium [Pd(DBA)<sub>2</sub>]<sup>18)</sup> und ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)palladium<sup>19)</sup>.

## Codimerisierung von Methylencyclopropan (1) mit Acrylsäureestern

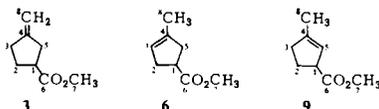
## 1. Mit Acrylsäure-methylester (AME)

a) *Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von den Reaktionsbedingungen: Allgemeine Vorschrift:* Ca. 2 mmol des Palladium(0)-Katalysators werden mit 10 ml Toluol und 0.1 – 0.5 mol AME in einen 200-ml-V4A-Stahlautoklaven gegeben. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  fügt man 0.1 – 0.5 mol **1** hinzu und schüttelt den verschlossenen Autoklaven 2.5 – 20 h bei der gewünschten Temperatur ( $100 - 130^{\circ}\text{C}$ ; siehe Tab. 2). Danach werden vom nunmehr dunkelbraunen Autoklaveninhalt alle bis Sdp.  $25^{\circ}\text{C}/0.01$  Torr flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Die Zusammensetzung des Destillats wird gaschromatographisch bestimmt, und aus den erhaltenen Werten werden die Ausbeuten an **2**, **3**, **6**, **9** unter Berücksichtigung der Responsfaktoren berechnet (siehe Tab. 2).

b) *Darstellung von 3-Methylen-1-cyclopentancarbonsäure-methylester (3) im präparativen Maßstab:* Eine gelbe Lösung von 0.57 g (2.7 mmol)  $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{palladium}$  und 0.44 g (2.7 mmol) Triisopropylphosphan in 10 ml Toluol wird zusammen mit 2.5 g AME in einem 200-ml-V4A-Stahlautoklaven auf  $135 - 140^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Bei dieser Temp. werden in ca. 2.5 h eine Lösung von 28.7 g (0.531 mol) **1** und 41.9 g (0.516 mol) AME in 25 ml Toluol (40 ml/h) und dann zur Spülung von Pumpe und Leitung weitere 12 ml Toluol zugepumpt. GC-Analyse der Reaktionsmischung (113 g) ergibt die Zusammensetzung 42.2% Toluol, 0.3% **2** und 57.5% **3** [65 g (87.5%)]. Durch fraktionierende Destillation erhält man 46.6 g vom Sdp. bis  $30^{\circ}\text{C}/12$  Torr mit (GC) 93.6% Toluol; 0.6% **2**, 5.8% **3**, 61.1 g 98.9proz. (GC) **3** (81.5%), Rest (1.1%) Toluol vom Sdp.  $54^{\circ}\text{C}/12$  Torr; 4.7 g zäher dunkelbrauner Rückstand. – IR, MS,  $^1\text{H-NMR}$  übereinstimmend mit Literaturangaben<sup>8)</sup>. –  $^{13}\text{C-NMR}$  siehe Tab. 1.



*Charakterisierung von 6 und 9:* Die GC-Retentionszeiten von **6** und **9** sind in apolaren und polaren Säulen mit der von **3** nahezu gleich. Ihre Reingewinnung und die GC-Bestimmung der Zusammensetzung des **3**, **6**, **9**-Gemisches war daher nicht möglich.

Tab. 1.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) des Gemisches von **3**, **6** und **9** aus Versuch 6 von Tab. 2

Verbindung <sup>a)</sup>	Chemische Verschiebungen $\delta$ und Multiplizitäten							
	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>3</b> <sup>b)</sup>	44.15 d	30.12 t	32.30 t	150.30 s	36.50 t	175.72 s	51.54 q	106.03 t
<b>6</b>	42.32 d	36.54 t	122.54 d	138.70 s	40.37 t	176.72 s	51.62 q	16.44 q
<b>9</b>	50.76 d	27.38 t	36.54 t	138.70 s	122.54 d	176.72 s	51.62 q	16.44 q

<sup>a)</sup> Zusammensetzung (ber. aus Intensitäten): **3**:**6**:**9** = ca. 1:1:1. – <sup>b)</sup> Spektrum von reinem **3**.

2. Mit *trans*-Crotonsäure-methylester: Zur roten Lösung von 0.80 g (1.39 mmol)  $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ , 0.22 g (1.39 mmol) Triisopropylphosphan und 21.9 g (219 mmol) Crotonsäure-methylester in 10 ml Toluol werden in einen 200-ml-V4A-Stahlautoklaven bei  $-78^{\circ}\text{C}$  5.9 g (109 mmol) **1** gegeben. Man schüttelt 16 h bei  $100^{\circ}\text{C}$ , dann wird fraktionierend destilliert.

Frakt. 1: 23.1 g vom Sdp. bis  $26^{\circ}\text{C}/12$  Torr mit (GC) 5.4% **1** [1.2 g (20%)]; 42.2% Crotonsäure-methylester; 35.7% Toluol; Rest (16.7%) sieben unbekannte Peaks mit 4.2%; 4.2%; 1.1%; 2.4%; 0.7%; 2.3% und 1.8%.

Tab. 2. Codimerisierung von **1** mit Acrylsäure-methylester (AME) an  $P(iPr)_3/Pd^0$ -Katalysatoren

1	Ansatz		Katal. Typ <sup>a)</sup>	Reaktionsbedingungen Zeit (h)	Temp. (°C)	Umsatz		Reaktionsprodukte			Oligomere <sup>c)</sup> (g)	
	(g)	(mol)				AME (g)	(%)	2 (g)	3 (g)	(%) <sup>b)</sup>		6+9 (g)
1	8.2	25.7	A	20	100	5.3	5.3	0	3.7	17.9	0	2.5
	0.16	0.3				41.4				[43.4]		
2	6.0	9.5	B	20	100	3.9	3.9	<0.1	1.7	13.5	0	4.6
	0.111	0.111				40.6				[36]		
3	24.8	39.3	C	10	100	10	10	0	4.8	29.4	0	9.6
	0.46	0.46				25.6				[74.0]		
4	30.8	49.1	C	10	110	20.8	20.8	0.2	12.1	15.2	0	18.1
	0.57	0.57				42.4				[35.8]		
5	25.6	40.9	C	10	120	35.0	35.0	0.6	38.2	57.2	0	9.7
	0.475	0.475				85.5				[67.0]		
6	17.3	27.5	C	10	130 <sup>d)</sup>	27.5	27.5	0.6	[ $\Sigma$ 3 + 6 + 9: 33.7 g (77.9%)]			6.0
	0.32	0.32				100						
7	25.7	41.2	C	2.5	130 <sup>d)</sup>	41.2	41.2	2.3	55.2	83.6	0	1.3
	0.476	0.471				100						

a) Typ A:  $Pd(DBA)_2/P(iPr)_3$  im Molverh. 1:1; Typ B:  $Pd(acac)_2/P(iPr)_3/Et_2AlOEt$  im Molverh. 1:1:2; Typ C:  $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{palladium}/P(iPr)_3$  im Molverh. 1:1. — b) Oben ber. auf eingesetztes, unten [ ] auf umgesetztes AME. — c) Bis 120°C/0.001 Torr nicht destillierbar. — d) Temperaturanstieg auf 160–190°C zu Beginn der Reaktion.

Frakt. 2: 8.5 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. 58–62°C/12 Torr mit (GC) 83.5% **4** [7.14 g (42.5%)]; 14.7% **7** [1.25 g (7.4%)], 1.8% unbekannter Peak.

**4** und **7** wurden mittels präp. GC angereichert.

**4**: Reinheit (GC) 94.3%. – MS:  $m/e$  = 154 ( $M^+$ , 3.5%); 139 (17); 123 (20); 95 (100); 94 (62); 79 (52). – IR: 1730 (CO); 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.81 (m, 2H); 3.65 (s, 3H); 3.17–1.75 (bm, 6H); 1.04 (d,  $J$  = 5.5 Hz, 3H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 175.81 (s); 149.74 (s); 106.26 (t); 51.80 (d,  $J$  = 135 Hz); 51.55 (q,  $J$  = 147); 41.48 (t,  $J$  = 132); 38.93 (d,  $J$  = 132); 37.05 (t,  $J$  = 135); 19.06 (q,  $J$  = 125).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$  (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 69.83 H 9.18

**7**: Reinheit 72.5%; Rest (27.1%) **4**. –  $^1\text{H-NMR}$  des **7**-Anteils ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.07 (m, 1H); 3.62 (s, 3H); 2.95 (m, 1H); 2.50 (m, 3H); 1.64 (m, 3H), 1.07 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 3H).

3. Mit Zimtsäure-methylester: In einem 200-ml-V4A-Stahlautoklav werden zur Lösung von 0.51 g (0.89 mmol)  $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ , 0.14 g (0.89 mmol) Triisopropylphosphan und 21.4 g (132 mmol) Zimtsäure-methylester in 20 ml Toluol bei –78°C 7.1 g (132 mmol) **1** gegeben. Nach 16 h Schütteln bei 100°C wird destilliert. Man erhält neben 2.6 g dunklem zähem Rückstand 18.8 g vom Sdp. bis 25°C/12 Torr mit (GC) 12.6% **2** [2.37 g (33%)], 86.5% Toluol; 15.4 g vom Sdp. 51–54°C/0.01 Torr (kristallisiert in der Vorlage aus) mit (GC) 82.2% Zimtsäure-methylester und 15.3% **5** [2.4 g (8.4%)]; Rest (2.5%) **3** unbekannte Peaks; 5.1 g vom Sdp. 57–64°C/0.01 Torr farblose Flüssigkeit mit (GC) 9.5% Zimtsäure-methylester, 86.0% **5** [4.4 g (15.5%)], Rest (4.5%) **5** unbekannte Peaks.

MS:  $m/e$  = 162 ( $M^+$ ) und 216 ( $M^+$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , **5**-Anteil):  $\delta$  = 7.23 (s, 5H); 4.90 (m, 2H); 3.50 (s, 3H); 3.30 (m, 1H); 2.90 (m, 1H); 2.74 (bm, 4H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , **5**-Anteil):  $\delta$  = 175.17 (s); 148.92 (s); 142.89 (s); 128.75 (d); 127.32 (d); 126.89 (d); 106.75 (t,  $J$  = 156 Hz); 51.67 (d,  $J$  = 130); 51.55 (q,  $J$  = 148); 49.22 (d,  $J$  = 130); 41.27 (t,  $J$  = 130); 37.44 (t,  $J$  = 130).

Anmerkung: a) In THF erhält man unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen **2** mit 39% und **5** mit 28% Ausbeute.

b) Aus 0.50 g (2.25 mmol) ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)palladium, 0.36 g (2.25 mmol) Triisopropylphosphan, 21.8 g (0.135 mol) Zimtsäure-methylester und 7.3 g (0.135 mol) **1** erhält man in 20 ml Toluol nach 10 h bei 120°C 4.4 g (60.3%) **2** und 10 g (35.5%) **5**.

c) Beim Versuch, **5** durch fraktionierte Destillation (Badtemp. 100–160°C) rein zu erhalten, trat Isomerisierung zu **8** und **11** ein. Zusammensetzung der erhaltenen Fraktion vom Sdp. 65–70°C/0.01 Torr (GC/MS): 1.7% Zimtsäure-methylester, 19.5% **8** oder **11** ( $M^+$  216); 51.5% **5** ( $M^+$  216), 24.3% **8** oder **11** ( $M^+$  216). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.1 (m + s, 5H); 5.34 (m, 0.2H); 5.18 (m, 0.2H); 4.85 (m, 1.1H); 4.35 (m, 0.2H); 3.98 (m, 0.4H); 3.54 (m, 0.5H); 3.32 (s, 0.66H); 3.31 (s, 0.75H); 3.18 (s, 1.59H); 3–2 (bm, 4H); 1.53 (m, 1.3H). Isomerenverh. (ber. aus  $\text{OCH}_3$ -Signalen bei  $\delta$  = 3.32, 3.31 u. 3.18); 53:25:22.

#### Codimerisierung von Methylencyclopropan (**1**) mit Fumarsäure-diethylester (FSE)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zur dunkelroten Lösung von ca. 1 mmol Katalysator und ca. 0.2 mol Fumarsäure-diethylester in 10 ml Toluol oder THF werden in einen 200-ml-V4A-Stahlautoklaven bei –78°C ca. 0.2 mol **1** gegeben. Man schüttelt den verschlossenen Autoklaven bei der in Tab. 3 angegebenen Temp. (100–120°C) 2–16 h. Anschließend wird die Zusammensetzung der auf Raumtemp. abgekühlten Reaktionsmischung durch GC bestimmt und sie dann fraktionierend destilliert. *trans/cis-12b* destilliert bei Sdp. 48–52°C/0.001 Torr über; typische Zusammensetzung (GC): 91.6% *trans-12b*, 4.1% *cis-12b*, Rest (4.3%) drei unbekannte Peaks.

MS:  $m/e$  = 226 ( $M^+$ ; 12%); 181 (20); 153 (70); 79 (100); 29 (56). – IR (unverdünnt): 1770 (C=O); 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 4.78 (quint,  $J$  = 2 Hz, 2H); 3.95 (q,  $J$  = 7,

4H); 3.17 (m, 2H); 2.53 (m, 4H); 0.98 (t,  $J = 7$ , 6H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 174.05$  (s, 2C); 147.89 (s, 1C); 107.41 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 156.9$ ,  $^3J_{\text{CH}} = 4.0$  Hz, 1C); 60.81 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 147.7$ ,  $^2J_{\text{CH}} = 4.3$ , 2C); 47.30 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 136.1$ , 2C); 36.44 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 136.5$ , 2C); 14.29 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 127.2$ ;  $^2J_{\text{CH}} = 2.4$ , 2C).  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (226.3) Ber. C 63.72 H 7.96 Gef. C 63.26 H 7.82

*Isomerisierung von trans-12b in trans-13b in der Hitze:* 2 ml **12b** mit (GC) 92.7% *trans-12b* und 6.3% *cis-12b* werden 15 h auf 200°C erhitzt. Anschließende GC-Analyse ergibt die Zusammensetzung 92.7% *trans-13b* und 6.3% *cis-12b*. – IR (unverdünnt): 1725 (C=O); 1605  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.25$  (m, 1H); [4.14 (q); 4–3.2 (m) 6H]; 2.58 (m, 2H); 1.72 (s mit Feinaufspaltung, 3H); 1.25 (t, 6H).

*Codimerisierung von 1 mit Maleinsäure-dimethylester*

a) „*In situ*“-Katalysator: Zu einer roten Lösung von 0.31 g (ca. 1 mmol)  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ , 0.16 g (1.0 mmol) Triisopropylphosphan, 0.26 g (2.0 mmol) Ethoxydiethylaluminium und 21.5 g (149 mmol) Maleinsäure-dimethylester in 10 ml Toluol werden in einem 200-ml-V4A-Stahlautoklaven bei –78°C 8.1 g (149 mmol) **1** gegeben. Der verschlossene Autoklav wird 16 h bei 100°C geschüttelt. Fraktionierende Destillation der bräunlichen Reaktionslösung ergibt 8.7 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis 25°C/0.01 Torr mit (GC) 0.7% **1**; 11.1% **2** [0.96 g (12%)]; 86.4% Toluol; 1.8% unbekannter Peak und 24.4 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. 30–65°C/0.001 Torr mit (GC) 6.6% Fumarsäure-dimethylester (1.6 g), 5.5% Maleinsäure-dimethylester (1.34 g) 34.9% *trans-12a* [8.52 g (28.9%)], 46.8% *cis-12a* [11.43 g (38.6%)]; Rest (6.2%) **5** unbekannte Peaks; 2.9 g dunkelbrauner, zäher Rückstand.

Aus Fraktion 2 lassen sich mittels fraktionierender Destillation 12.9 g *cis/trans-12a* vom Sdp. 41–45°C/0.001 Torr (GC 40% *trans*; 60% *cis*) abtrennen. – MS:  $m/e = 198$  ( $\text{M}^+$ , 6%); 167 (22); 138 (72); 79 (100). – IR: 1730 (C=O); 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = [4.90$  u. 4.86 (d quint.  $J = 2$  Hz) 2H]; [3.66 (s) u. 3.63 (s), 6H]; 3.14 (bm, 2H); 2.7 (bm, 4H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  [ $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$  von *cis-12a*)]:  $\delta = 174.53$  (173.90) [s]; 147.68 (148.04) [s]; 107.57 (107.57) [t,  $J = 156.9$  Hz]; 52.04 (51.83) [q,  $J = 147.1$ ]; 47.03 (46.55) [d,  $J = 139$ ]; 36.41 (35.44) [t,  $J = 133$ ]; *trans-12a*: *cis-12a* [ber. aus den Signalen bei 47.03 (46.55) und 36.41 (35.44)] = 42:58.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 Gef. C 60.52 H 7.10

Der Versuch, *trans-* und *cis-12a* mittels präp. GC zu trennen, ergab ca. 0.1 g 96.2proz. (GC) *cis-12a*, *trans-12a* hatte sich unter den angewandten Bedingungen (6 m,  $\varnothing$  20 mm PPE; Temp. 200°C; 75 ml/min  $\text{N}_2$ ) in *trans-13a* umgelagert (isoliert in 89.8proz. Reinheit (GC), Rest 10.2% *cis-12a*).

*cis-12a*: MS: übereinstimmend mit dem von *cis/trans-12a*-Gemisch. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.90$  (d quint.,  $J = 2$  Hz, 2H); 3.66 (s, 6H); 3.14 (m, 2H) und 2.7 (m, 4H).

*trans-13a*:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.27$  (br. s, 1H); [3.63 u. 3.60 (s, 6H)]; 3.35 (m, 2H); 2.39 (m, 2H); 1.74 (br. s, 3H).

b) *Am* ( $\eta^3\text{-Allyl}$ )( $\eta^5\text{-cyclopentadienyl}$ )palladium/Triisopropylphosphan-Katalysator: Analog a) läßt man 36.5 g (0.25 mol) Maleinsäure-dimethylester und 17.7 g (0.25 mol) **1** in Anwesenheit von 0.52 g (2.45 mmol) ( $\eta^3\text{-Allyl}$ )( $\eta^5\text{-cyclopentadienyl}$ )palladium und 0.39 g (2.45 mmol) Triisopropylphosphan in 10 ml Toluol reagieren. Nach 8 h bei 110°C haben sich 33.2 g (91%) Maleinsäure-dimethylester umgesetzt. Man erhält 1.73 g **2**; 22.4 g (47.6%) *trans-12a* und 13.8 g (29.4%) *cis-12a*.

*Cooligomerisierung von Methylencyclopropan (1) mit Maleinsäure-diethylester*

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Zur Lösung von ca. 1 mmol des Katalysators Typ A–D (siehe Tab. 4) in 10 ml Toluol und 0.1–0.3 mol Maleinsäure-diethylester in einem 200-ml-V4A-Stahlautoklaven werden bei –78°C 0.1–0.3 mol **1** (äquimolare Menge zum Maleinsäure-diethylester)

Tab. 3. Codimerisierung von Methylencyclopropan (1) mit Fumarsäure-diethylester (FSE) an verschiedenen Palladium(0)-Katalysatoren

I (g)	Ansatz		FSE (mol)	Kat. Typ <sup>a)</sup>	Solvens	Zeit (h)	Reaktionsbedingungen		Produkte				
	(mol)	(g)					Temp. (°C)	Umsatz <sup>b)</sup> (%)	2 (g)	<i>trans</i> -12b (g)	<i>trans</i> -12b (%) <sup>c)</sup>	<i>cis</i> -12b (g)	<i>cis</i> -12b (%) <sup>c)</sup>
11.4	0.21	36.3	0.21	A	Toluol	16	100	93.4	—	34.5	75.5 [77.5]	1.6	3.5 [3.6]
8.4	0.156	26.9	0.156	A	THF	16	100	34.6	0.1	6.8	19.2 [55.5]	0.65	1.9 [5.4]
10.2	0.188	32.4	0.188	A	—	16	100	0	—	keine Reaktion	—	—	—
10.2	0.188	32.4	0.188	B	Toluol	16	100	88.4	0.27	24.9	58.6 [66.4]	2.2	5.2 [5.9]
9.3	0.17	29.7	0.17	C	Toluol	8	100	70.0	—	23.2	59.4 [85.5]	0.5	1.3 [1.89]
7.5	0.14	24.0	0.14	C	Toluol	4	110	100.0	—	27.1	85.4	1.0	3.8 <sup>d)</sup>
7.5	0.14	24.0	0.14	C	Toluol	10	110	100.0	—	21.9	69.0	1.0	3.8 <sup>e)</sup>
13.2	0.245	42.1	0.245	C	Toluol	2	120	97	0.37	46.8	84.5	2.7	5.0 <sup>f)</sup>

a) Typ A – C siehe Fußnote <sup>a)</sup> in Tab. 2. – <sup>b)</sup> Umsatz an Fumarsäure-diethylester. – <sup>c)</sup> Oben ber. auf eingesetzten, unten [ ] umgesetzten Fumarsäure-diethylester. – <sup>d)</sup> Isolierte Ausbeute: 27.1 g (86%) **12b**, *cis/trans* = 4.6:95.4. – <sup>e)</sup> Zusätzlich 5.2 g **13** vorhanden. – <sup>f)</sup> Isolierte Ausbeute: 48.1 g (87%) **12b**, *cis/trans* = 5.5:94.5.

Tab. 4. Cooligomerisierung von Methylencyclopropan (1) mit Maleinsäure-diethylester (MSE) an verschiedenen Palladium(0)-Katalysatoren

Nr.	Ansatz		Kat. Typ <sup>a)</sup>	Reaktions- bedingungen Zeit (h)	Temp. (°C)	Umsatz MSE (%)	Umsatz		Produkte					
	I (mol)	MSE (g)					2 (g)	<i>tr</i> -12b (g)	<i>tr</i> -12b (%) <sup>b)</sup>	<i>cis</i> -12b (g)	<i>cis</i> -12b (%) <sup>b)</sup>	<i>tr</i> -14 (g)	<i>tr</i> -14 (%) <sup>b)</sup>	<i>cis</i> -14 (g)
1	13.9	44.2	A	16	100	60	0.6	3.0	5.7	8.7	2.8	5.85	1.9	6
	0.257	0.257						7.8	14.7	18.2	5.8	15.1	6	
2	16.3	51.8	B	16	100	71	2.0	8.7	5.0	0.23	0.46	9.2	12.2	
	0.3	0.3						18.0	12.9	0.4	0.8	18.9	25.2	
3	7.8	24.8	C	8	100	62	0.3	0.9	1.6	3.76	2.4	1.2	0.5	
	0.144	0.144						4.4	7.9	15.3	9.5	5.3	2.4	
4	9.8	31.3	C	8	110	82	1.2	8.6	6.7	2.7	1.0	6.3	1.7	
	0.18	0.18						25.4	19.8	6.4	2.4	18.5	5.0	
5	7.3	23.1	D	8	110	64	—	11.6	3.4	0.2	0.5	Spur	Spur	
	0.134	0.134						60.6	17.6	0.8	2.0			

a) Typ A – C siehe Fußnote <sup>a)</sup> in Tab. 2; Typ D: ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)palladium/P(OEt)<sub>3</sub> im Molverh. 1:1. – <sup>b)</sup> Ber. auf umgesetzten MSE.

gegeben. Der verschlossene Autoklav wird 8–16 h bei 100°C–110°C geschüttelt (siehe Tab. 4). Anschließend wird das Reaktionsprodukt in zwei Fraktionen (Frakt. 1: Sdp. bis 30°C/0.5 Torr, enthält nichtreagiertes **1**, Toluol und **2**; Frakt. 2: Sdp. 30–160°C/0.001 Torr, enthält Fumar- bzw. Maleinsäure-diethylester und die Cooligomerisate) vom Katalysator abdestilliert.

Fraktion 2 wird zur Reingewinnung der Produkte noch unter vermindertem Druck fraktionierend destilliert und die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen gaschromatographisch bestimmt. Ergebnisse s. Tab. 4.

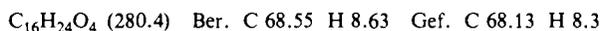
#### Reingewinnung der einzelnen Produkte

a) Fraktion 2 (49.9 g) aus Versuch Nr. 1 (siehe Tab. 4) wird über eine 15-cm-Füllkörperkolonne fraktionierend destilliert. Man erhält:

I. 15.1 g vom Sdp. 30–41°C/0.001 Torr mit (GC) 60% Fumarsäure-diethylester und 33.2% Maleinsäure-diethylester; Rest (6.8%) fünf unbekannte Peaks.

II. 10.6 g vom Sdp. 44–54°C/0.001 Torr mit (GC/MS) 11.6% unbekannte Verbindung [(M<sup>+</sup> 226), 1.2 g], 19.7% *trans*-**12b** [(M<sup>+</sup> 226); 2.1 g]; 34.2% *cis*-**12b** [(M<sup>+</sup> 226); 3.6 g]; 10.9% *trans*-**14b** [(M<sup>+</sup> 280); 1.1 g]; 4.4% *cis*-**14b** [(M<sup>+</sup> 280); 0.5 g]; Rest (19.2%) ca. 12 unbekannte Verbindungen <2%.

III. 11.3 g vom Sdp. 80–110°C/0.001 Torr mit (GC) 66.7% *trans*-**14b** (7.55 g) und 21.8% *cis*-**14b** (2.46 g); Rest; 1.8% *cis*-**12b** und 9.7% 6 unbekannte Peaks. – IR: 1643 (C=C) und 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O).



IV. 8.0 g vom Sdp. 140–160°C/0.001 Torr (ohne Kolonne destilliert) mit (GC/MS) 73.2% *trans*-**15b** [(M<sup>+</sup> 452); 5.85 g] und 23.7% *cis*-**15b** [(M<sup>+</sup> 452); 1.9 g]; Rest (3.1%) 4 unbekannte Verbindungen. – IR: 1635 (C=C), 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O).



*cis*- und *trans*-**14b** wurden aus Fraktion III, *cis*- und *trans*-**15b** aus Fraktion IV durch HPLC in wenigen mg rein abgetrennt.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der reinen Verbindungen (CDCl<sub>3</sub>):

*trans*-**14b**: δ = 5.45 (m, 1H); [4.75 (m) und 4.70 (m), 2H]; 4.11 (q, *J* = 7 Hz, 4H); [2.78 (m) und 2.63 (b s) 4H]; 2.2 (m, 4H); 1.61 (b s, 3H); 1.22 (t, *J* = 7 Hz; 6H).

*cis*-**14b**: δ = 5.43 (b s, 1H); 4.72 (m, 2H); 4.10 (q, *J* = 7 Hz, 4H); 2.96 (m, 2H); 2.63 (b s, 2H); 2.3 (m, 4H); 1.49 (b s, 3H), 1.20 (t, *J* = 7, 6H).

*trans*-**15b**: δ = 5.48 (m, 1H); 4.82 (s, 2H); 4.10 (q, *J* = 7 Hz, 8H); 2.9–1.6 (b m, 13H); 1.21 (t, *J* = 7, 12H).

*cis*-**15b**: δ = 5.47 (m, 1H); 4.80 (s, 2H); 4.09 (q, *J* = 7 Hz, 8H); 2.95 (m, 2H); 2.8–1.8 (b m, 11H); 1.20 (t, *J* = 7, 12H).

b) Fraktion 2 (52.8 g) aus Versuch Nr. 2 (siehe Tab. 4) ergibt bei fraktionierender Destillation über eine 15-cm-Füllkörperkolonne:

I. 12.7 g vom Sdp. 30–41°C/0.001 Torr mit (GC) 51.0% Fumarsäure-diethylester (6.5 g) und 46.6% Maleinsäure-diethylester; Rest (2.4%) 2 unbekannte Verbindungen.

II. 15.0 g vom Sdp. 44–54°C/0.001 Torr mit (GC) 58.2% *trans*-**12b** (8.7 g), 36.9% *cis*-**12b** (5.6 g); Rest (2.9%) 3 unbekannte Verbindungen. – IR (unverdünnt): 1730 (C=O), 1650 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (CDCl<sub>3</sub>)]: δ = 4.80 (4.87) [m, 2H]; 3.99 (4.12 u. 4.08) [q, *J* = 7 Hz, 4H]; 3.11 (3.07) [m, 2H]; 2.53 (2.64) [m, 4H]; 1.03 (1.22 u. 1.20) [t, *J* = 7, 6H]. – <sup>13</sup>C-NMR

[CDCl<sub>3</sub>] ( $\delta$  von *cis*-**12b**); Multiplizität u. *J* siehe Spektrum von *trans*-**12b**; S. 3320]:  $\delta$  = 174.11 (173.44); 147.86 (148.26); 107.44 (107.44); 60.84 (60.63); 47.34 (46.64); 36.44 (35.56); 14.26 (14.26); *trans*-**12b**: *cis*-**12b** [ber. aus Signalen bei 47.34 (46.64) und 36.44 (35.56)] = 59:41.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (226.3) Ber. C 63.72 H 7.96 Gef. C 63.50 H 8.18

III. 22.7 g vom Sdp. 60–160°C/0.001 Torr mit (GC) 1% *trans*-**14b** (0.23 g); 2.2% *cis*-**14b** (0.50 g); 40.4% *trans*-**15b** (9.15 g); 53.7% *cis*-**15b** (12.2 g).

- 1) IV. Mitteil.: P. Binger und U. Schuchardt, Chem. Ber. **113**, 3334 (1980).
- 2) 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.
- 3) P. Binger und U. Schuchardt, Chem. Ber. **113**, 1063 (1980).
- 4) P. Binger und U. Schuchardt, Angew. Chem. **89**, 254 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 249 (1977).
- 5) B. M. Trost und D. M. T. Chan, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6429 (1979).
- 6) <sup>6a)</sup> B. M. Trost und D. M. T. Chan, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6432 (1979). – <sup>6b)</sup> B. M. Trost und D. M. T. Chan, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6359 (1980).
- 7) A. Kühn und H. Werner, J. Organomet. Chem. **179**, 421 (1979).
- 8) R. Noyori, T. Odagi und H. Takaya, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5780 (1970).
- 9) Th. A. Albright, J. Organomet. Chem. **198**, 159 (1980).
- 10) K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 11) D. Henneberg, H. Damen und W. Schmöller, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 12) R. Benn und G. Schroth, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 13) R. J. Mynott, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 14) G. Schomburg und F. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 15) G. Schomburg und H. Kötter, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 16) G. Schomburg und A. Deege, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 17) R. Köster, S. Arora und P. Binger, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1219.
- 18) T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnet und J. A. Ibers, J. Organomet. Chem. **65**, 253 (1974).
- 19) Y. Tatsuno, T. Yoshida und S. Otsuka, Inorg. Synth. **19**, 220 (1979).

[58/81]