

Reaktionen der Methylen-cyclopropane, VI¹⁾

Palladium(0)-katalysierte $[2\sigma + 2\pi]$ -Cycloadditionen des 1-Methylen-2-vinylcyclopropan

Paul Binger* und Alfred Germer

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

Eingegangen am 16. Februar 1981

1-Methylen-2-vinylcyclopropan (**1**) wird an Palladium(0)/Triisopropylphosphan-Katalysatoren zu den Carbocyclen **3**–**5** cyclodimerisiert, die z. T. als *Z/E*-Isomere auftreten. Mit Norbornen erfolgt Codimerisierung zu den Tricyclen *Z/E*-**6** und **7**. In Konkurrenz zu diesen katalytischen Reaktionen lagert sich **1** rein thermisch in 3-Methylen-1-cyclopenten (**2**) um. Das zu Vergleichszwecken synthetisierte Allylidencyclopropan (**9**) geht an den verwendeten Palladium(0)-Katalysatoren weder Cyclo- noch Codimerisierung ein.

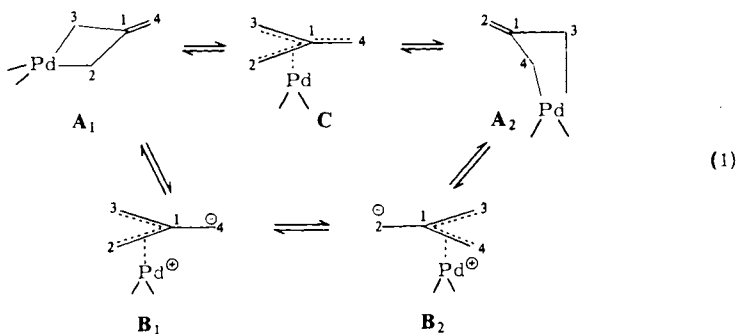
Reactions of Methylene-cyclopropanes, VI¹⁾

Palladium(0)-catalysed $[2\sigma + 2\pi]$ Cycloadditions of 1-Methylene-2-vinylcyclopropane

1-Methylene-2-vinylcyclopropane (**1**) is cyclodimerised at palladium(0)/triisopropylphosphane catalysts to give the carbocycles **3**–**5**, which in certain cases are obtained as *Z/E*-isomers. In the presence of norbornene codimerisation occurs, which leads to the tricycles *Z/E*-**6** and **7**. The thermal rearrangement of **1** to 3-methylene-1-cyclopentene (**2**) competes with these catalytic reactions. Allylidencyclopropane (**9**), which was synthesized for reasons of comparison, does not undergo cyclo- or codimerisation at the palladium(0) catalysts used here.

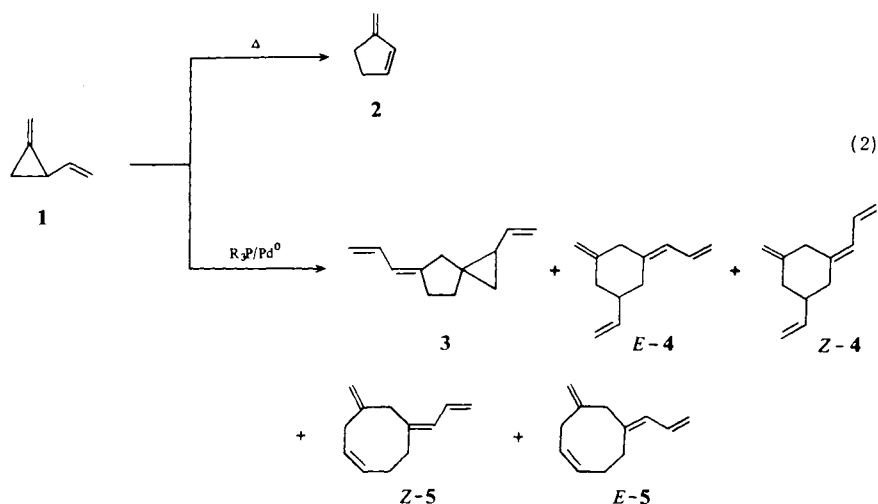
Methylen-cyclopropan läßt sich mit Hilfe von Triorganylphosphan-modifizierten Palladium(0)-Katalysatoren leicht zu 5-Methylenspiro[2.4]heptan cyclodimerisieren²⁾. In Gegenwart der Alkene Ethylen, Norbornen²⁾, Acryl-, Fumar- oder Maleinsäureester¹⁾ erfolgt eine glatte Cycloaddition zu Methylen-cyclopentan oder den entsprechend substituierten Methylen-cyclopentanen. Bei all diesen katalytisch verlaufenden $[2\sigma + 2\pi]$ -Cycloadditionen findet die Dreiringöffnung unter Spaltung der C-2–C-3-Bindung statt. Hierbei dürfte sich primär ein 3-Methylenpalladacyclobutan **A**₁ bilden, das unter Einschiebung des Alkens in eine Pd–C-Bindung zum Methylen-cyclopentanderivat weiterreagiert. **A**₁ steht vermutlich mit einem symmetrischen η^4 -(**C**)²⁾ oder unsymmetrischen η^3 -Trimethylenmethan-Komplex (**B**)³⁾ im Gleichgewicht, wodurch eine Äquilibrierung der CH₂-Reste vermittelt werden kann.

Nach Extended Hückel-Berechnungen ist der η^3 -Komplex gegenüber dem η^4 -Komplex um 9.4 kcal/mol begünstigt⁴⁾.



Um Anhaltspunkte für die Existenz der in Gl. (1) formulierten Gleichgewichte zu erhalten, haben wir bei den Palladium(0)-katalysierten Cycloadditionen in 2-Stellung substituierte Methylencyclopropane mit $R = \text{CH}_3, \text{Ph}, \text{Vinyl}$ eingesetzt⁵⁾, da dann zwei Typen von Reaktionsprodukten, in 2-Stellung und an der Doppelbindung substituierte Methylencyclopentane, zu erwarten sind. Unsere Ergebnisse mit 1-Methylen-2-vinylcyclopropan (**1**) werden im folgenden beschrieben.

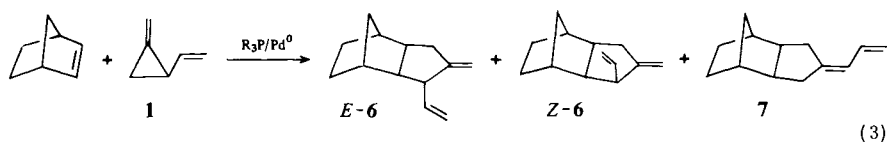
Triorganylphosphan-modifizierte Palladium(0)-Verbindungen katalysieren die Cyclodimerisierung von 1-Methylen-2-vinylcyclopropan (**1**) zu den fünf-, sechs- und achtgliedrigen Carbocyclen **3–5**. In Konkurrenz hierzu erfolgt, rein thermisch, eine Isomerisierung von **1** zu 3-Methylen-1-cyclopenten (**2**)⁶⁾. Beide Reaktionen verlaufen ab ca. 40°C mit merklicher Geschwindigkeit, durch Erhöhung der Temperatur wird jedoch die Isomerisierung zu **2** stärker beschleunigt, als die katalysierte Cyclodimerisierung (vgl. Tab. 2). Die besten Ergebnisse in bezug auf die Cyclodimerisierung erhält man bei 60°C: nach 20 h werden bei 86proz. Umsatz von **1** 61% **3–5** gebildet, Isomerisierung zu **2** tritt zu 17% ein. Dagegen entstehen nach 20 h bei 70°C **2** und **3–5** zu etwa gleichen Teilen.



Alle Cyclodimeren **3–5** enthalten eine exocyclische Allylidengruppe; d. h. sie sollten über die in Gl. (1) formulierten Gleichgewichte entstanden sein (zum Reaktionsverlauf siehe Schema). **4** und **5** treten als *E/Z*-Isomerenpaare auf, wobei bei **4** das *Z*- und bei **5** das *E*-Isomere überwiegt (vgl. Tab. 2).

Als Katalysatoren eignen sich Gemische von Bis(dibenzylidenaceton)palladium [$\text{Pd}(\text{DBA})_2$] mit verschiedenen Triorganylphosphanen im Molverhältnis 1:1¹⁾; am reaktivsten hat sich jedoch die Kombination $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ /Triisopropylphosphan erwiesen¹⁾, die deshalb hier bevorzugt verwendet wurde.

In Anwesenheit von Norbornen in äquimolaren Mengen findet an den gleichen Palladiumkatalysatoren anstelle der Cyclodimerisierung von **1** eine Codimerisierung von **1** mit Norbornen zu den Tricyclen **6** und **7** statt. Die thermische Isomerisierung von **1** zu **2** läßt sich auch hierbei nicht ganz unterdrücken, jedoch wird durch Erhöhung der Temperatur die Codimerisierung deutlich bevorzugt. Bei 80–90°C erhält man deshalb **6** und **7** mit ca. 70% Ausbeute gegenüber 16–18% **2**, während bei 40°C Codimerisierung und Isomerisierung im Verhältnis ca. 4:3 erfolgen (vgl. Tab. 3).



Wie mit Methylencyclopropan²⁾ erfolgt auch hier die Codimerisierung stereoselektiv, es bilden sich ausschließlich *exo*-Produkte. Die Codimeren bestehen aus zwei verschiedenen Strukturtypen. In **6**, das als *Z/E*-Isomere in nahezu äquimolaren Mengen auftritt, ist die Vinylgruppe in Nachbarschaft zur *exo*-Methylengruppe, in **7** an der *exo*-Methylengruppe gebunden. Die Bildung von **7** steht in Übereinstimmung mit dem Auftreten der Gleichgewichte von Gl. (1).

Im Gegensatz zu der Cyclodimerisierung ist bei der Codimerisierung das Produktverhältnis deutlich von der Reaktionstemperatur abhängig (vgl. Tab. 3). Bei 40°C bilden sich **6** und **7** im Verhältnis ca. 1:9; bei 90°C steigt der **6**-Anteil auf ca. 40%.

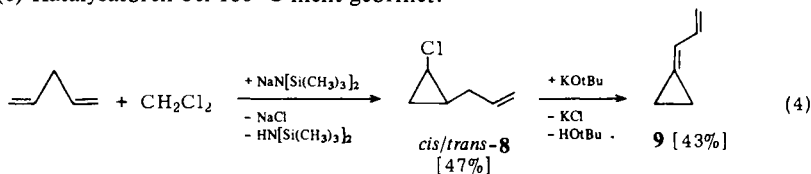
Codimerisierungen von **1** mit Acryl-, Fumar- oder Maleinsäureester gelingen nicht. Zwischen 60 und 120°C findet nur Isomerisierung von **1** zu **2** statt, der Maleinsäureester wird nahezu quantitativ in den entsprechenden Fumarsäureester umgewandelt.

Offensichtlich ist **1** unter diesen Bedingungen nicht in der Lage, die α,β -unge-sättigten Carbonsäureester, die mit Palladium relativ stabile π -Komplexe bilden, vom Metall zu verdrängen.

Wenn ein Gleichgewicht gemäß Gl. (1) bei den Palladium(0)-katalysierten Cycloaditionen von Methylencyclopropanen auftritt, sollte man, ausgehend von Allylidencyclopropan (**9**), zu den gleichen Produkten kommen wie mit **1**. Wir haben daher **9** nach Gl. (4) in einer Gesamtausbeute von 20% synthetisiert und dessen Codimerisierung mit Norbornen am $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ /Triisopropylphosphan-Katalysator untersucht.

Unter den gleichen Bedingungen (20 h, 100°C), bei denen **1** mit Norbornen die Codimeren **6** und **7** mit 71% Ausbeute bildet, findet mit **9** keine Pd^0 -katalysierte Reaktion statt. Es konnten lediglich sechs andere Dimere massenspektroskopisch nachgewiesen werden, bei denen es sich wahrscheinlich um Diels-Alder-Produkte handelte, denn die

gleichen Produkte wurden auch beim Erhitzen von **9** auf 100 °C in Abwesenheit des Katalysators gefunden. **2**, das durch Isomerisierung aus **9** entstehen könnte^{7,8)}, wurde nicht gebildet. Offensichtlich wird in **9** die C-2–C-3-Dreiringbindung durch die Palladium(0)-Katalysatoren bei 100 °C nicht geöffnet.



Die Konstitutionsaufklärung von **3–7** erfolgte nach Reingewinnung durch präp. GC (**3–6**) bzw. fraktionierende Destillation (**7**). Die *Z/E*-Isomeren von **4** und **5** konnten durch präp. GC nicht getrennt werden und wurden deshalb als Gemisch charakterisiert. Elementaranalysen, massenspektroskopisch ermittelte Molekülmassen und IR-Spektren (siehe exp. Teil) stimmten mit den vorgeschlagenen Konstitutionen überein, die vor allem aus den ¹H-NMR-Spektren abgeleitet wurden.

Die wichtigsten Daten der ¹H-NMR-Spektren sind, soweit sie einer Diskussion bedürfen, für **4** und **5** in Abb. 1, für **6** und **7** in Tab. 1 zusammengefaßt (vollständige Spektrenangaben siehe exp. Teil). Die Spektren der *Z*-Isomeren von **4** und **5** unterscheiden sich von denen der *E*-Isomeren wegen des Anisotropieeffektes der Allylidengruppe vor allem durch die unterschiedliche Lage der diesen Substituenten benachbarten Methylengruppen.

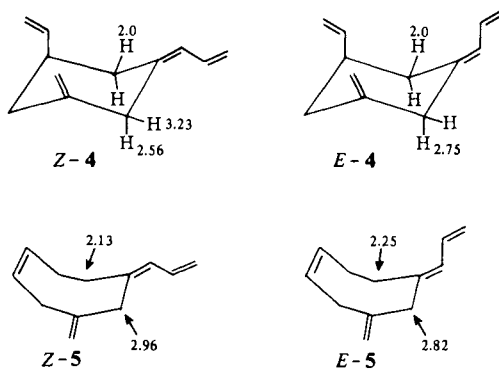


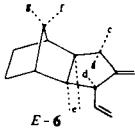
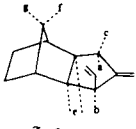
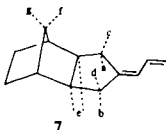
Abb. 1. δ -Werte aus den ¹H-NMR-Spektren von **4** und **5** (C₆D₆)

Bei **4** wird wegen der Geometrie des Sechsrings (Sesselform) nur in *Z-4* das Signal des äquatorialen Protons der doppelallylischen Methylengruppe nach tieferem Feld verschoben (δ bei 3.23, $J_{\text{gem}} = -14$ Hz). Bei **5** dagegen findet man das Signal der jeweils zur Allylidengruppe *Z*-ständigen, benachbarten Methylengruppe bei tieferem Feld als Singulett (*Z-5*) oder Multipllett (*E-5*). Mit den gleichen Argumenten wurde bei den 5-Allyliden-3-methylen-1-cyclohexenen zwischen den *Z*- und *E*-Isomeren unterschieden⁹⁾.

Die Interpretation der ¹H-NMR-Spektren von *E-6*, *Z-6* und **7** lehnt sich eng an die Ergebnisse bei dem Codimeren von Norbornen mit Methylencyclopropan an²⁾. Die 2,3-Anellierung von **1** an den Norbornanring geht aus Lage und Aufspaltungsbild der Protonen *a–e* hervor. Die *exo*-Stellung des Fünfrings ergibt sich vor allem aus der Inäquivalenz der Methylenebrückenprotonen *f* und *g* (siehe Tab. 1).

Die Unterscheidung zwischen *E*-6 und *Z*-6 wird aus der unterschiedlichen Signallage von H_d in *E*-6 und von H_b in *Z*-6 sowie der bei *Z*-6 gefundenen Kopplungskonstanten ${}^3J_{be} = 8.5$ Hz abgeleitet. In Übereinstimmung mit früheren Befunden²⁾ liegen die Signale von H_c und H_d bei höherem Feld als von H_a und H_b . Die Kopplungskonstanten H_{ac} und H_{be} sind in derartigen Systemen mit ca. 9 Hz deutlich größer als die von H_{ce} bzw. H_{de} ($J = \text{ca. } 2$ Hz)¹⁰⁾.

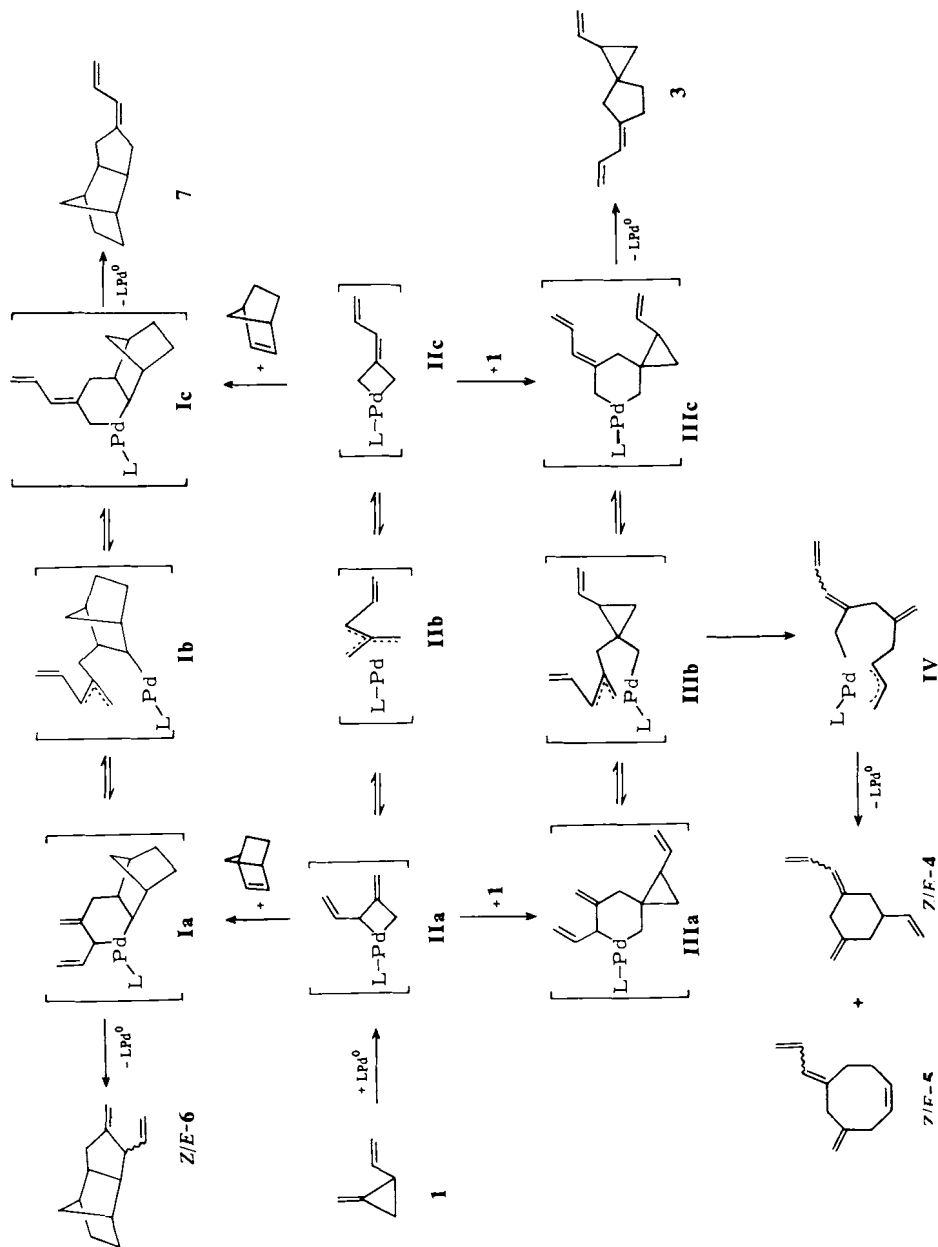
Tab. 1. Charakteristische Signallagen aus den ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Codimeren *E*-6, *Z*-6 und 7

Verbindung	Chemische Verschiebung (δ), Multiplizität und Kopplungskonstanten (Hz)						
	H_a	H_b	H_c	H_d	H_e	H_f	H_g
	2.46 m	—	1.94 m	2.46 m	1.94 m	1.46 m	1.04 m
	2.60 ${}^2J_{ac} = -16.5^*)$	3.06 ${}^3J_{be} = 8.5^*)$	2.11 m	—	2.13 ${}^3J_{ac} = 10^*)$	1.43 ${}^2J_{gf} = -10^*)$	0.87 m
	2.55 m ${}^2J_{ac} = -17^*)$	2.55 m ${}^2J_{bd} =$	1.94 m	1.94 m	1.94 m ${}^3J_{ac} = 8^*)$ ${}^3J_{bc} =$	1.09 m ${}^2J_{gf} = -10^*)$	0.93 m

*) J aus Simulation.

Der von uns vermutete Reaktionsverlauf ist in Schema 1 dargestellt. Danach beginnt die Cyclo- bzw. Codimerisierung mit der Dreiringöffnung in 2,3-Stellung durch den Pd-Katalysator, der eventuell noch eine π -Komplexbildung mit der *exo*-Methylen Doppelbindung von **1** vorgelagert ist. Entsprechende trigonalplanare Bis(trimethylphosphan)palladium- η^2 -Komplexe mit Methylencyclopropan oder 1-Methylen-2,2-diphenylcyclopropan konnten dargestellt werden¹¹⁾. Die hierbei entstehenden neuen Pd-Komplexe **IIa**–**c** addieren sich aus ihrer σ -Allylform **IIa** bzw. **IIc** heraus an das Zweitolefin zu **IIIa**–**c** bzw. **Ia**–**c**, die unter reduktiver Eliminierung die gefundenen Reaktionsprodukte **3** bzw. *Z/E*-6 und **7** liefern. Der Bildung von *Z/E*-4 und *Z/E*-5 ist eine auch bei Übergangsmetallverbindungen wohlbekannte Cyclopropylmethyl/3-Butenylumlagerung¹²⁾ von **IIIa**–**c** nach **IV** vorgelagert. Die Äquilibrierung des Vinylrestes von **1** kann auf den Zwischenstufen **II** über **IIb** oder **III** bzw. **I** über **IIIb** bzw. **Ib** erfolgen. Anstelle des hier formulierten η^4 -Trimethylenmethan-Komplexes **IIb** kann auch ein polarer η^3 -Trimethylenmethan-Komplex^{3,4)} (vgl. **B** in Gl. 1) auftreten.

Schema 1. Vermuteter Verlauf der Pd⁰-katalysierten Cyclodimerisierung von **1** und Codimerisierung von **1** mit Norbornen



Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – IR¹³⁾: Perkin Elmer 521. – MS¹⁴⁾: Varian CH-5 bei 70 eV. – ¹H-NMR¹⁰⁾: Varian HA 100 und Bruker WP 80 (innerer Standard TMS). – GC: analytisch¹⁵⁾: Carlo Erba D; F + M 700 und Packard 427/1; 130 m OV 225; Temp. 50–150 °C/4 °C/min; präparativ¹⁶⁾: modifizierte Geräte der Firma Hupe u. Busch, Karlsruhe; Säulenmaterial und Bedingungen siehe Experimente. – Elementaranalyse: Firma Dornis u. Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr.

Chemikalien: Bis(trimethylsilyl)amin (Wacker-Chemie); Kalium-*tert*-butylat (Dynamit Nobel); 1,4-Pentadien, Norbornen (EGA-Chemie); Triisopropylphosphan (Strem Chemicals); Bis(dibenzylidenacetone)palladium [Pd(DBA)₂]¹⁷⁾, Natrium-bis(trimethylsilyl)amid¹⁸⁾ und 1-Methylen-2-vinylcyclopropan¹⁹⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Allylidencyclopropan (9)

a) *cis/trans*-1-Allyl-2-chlorcyclopropan (*cis/trans*-8): Zu einer Aufschlammung von 235.5 g (1.29 mol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 143.6 g (2.11 mol) 1,4-Pentadien werden unter Rühren bei 0 bis –5 °C in 5 h 119 g (1.4 mol) Methylenchlorid getropft. Nach weiteren 72 h Rühren bei –5 °C werden bei 0.001 Torr alle bei Raumtemp. flüchtigen Bestandteile abgezogen und bei –78 °C aufgefangen. Das Destillat wird mit 0.7 ml Trimethylchlorsilan versetzt und bei 55 °C so lange Methanol zugetropft (130 ml), bis keine NH₃-Entwicklung mehr auftritt. Anschließend fraktionierende Destillation über eine 50-cm-Vigreuxkolonne ergibt 36.1 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. 26–28 °C/753 Torr mit (GC) 83.6% 1,4-Pentadien und 11.6% Methylenchlorid, Rest (4.8%) 4 unbekannte Peaks und 275.4 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. 35–65 °C/753 Torr mit (GC) 84.8% Methoxytrimethylsilan; Rest (GC): 4.3% 1,4-Pentadien, 5.5% Methylenchlorid und 5.4% Methanol. Anschließend destillieren 77.9 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. 28 °C/18 Torr mit (GC) 35.2% *trans*-8 und 54.0% *cis*-8 [69.5 g 8 (47%)] über; Rest (10.8%) 26 unbekannte Peaks.

¹H-NMR von *cis*- und *trans*-8 (80 MHz, C₆D₆): δ = 5.77 (m, 1H); 5.0 (m, 2H); [2.94 (dt, ³J_{cis} = 7.2; ³J_{trans} = 4.2 Hz, H_a); 2.56 (dt, ³J_{cis} = 6.9, ³J_{trans} = 3.5 Hz, H_b) 1H], [2.18 (m, H_c); 1.82 (m, H_d) 2H] und 0.8 (m, 3H).

C₆H₉Cl (116.6) Ber. C 61.81 H 7.78 Gef. C 61.26 H 7.39



b) 9: Zu 10.5 g (0.94 mol) Kalium-*tert*-butylat in 300 ml DMSO werden bei 40 °C unter Rühren in 3 h 76.2 g 89.2proz. *trans/cis*-8 [68.1 g (0.59 mol)] getropft. Nach 1 h Nachreaktion bei 40 °C werden alle bei Raumtemp. flüchtigen Bestandteile bei 12 Torr abgezogen. Das Destillat wird zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und erneut destilliert. Man erhält 20.9 g 94.3proz. (GC) 9 [19.7 g (43%)] vom Sdp. bis 25 °C/20 Torr; Rest (GC) 1.3% *tert*-Butylalkohol und 4.4% von 8 unbekannt Peaks. – MS: *m/e* = 80 (M⁺, 43%); 79 (100); 52 (22); 31 (42); 27 (22). – IR: 1635 und 1610 cm⁻¹ (C=C konj.). – ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆): δ = 6.35 (m, 2H); 5.0 (m, J_{trans} = 14.5 Hz, 1H); 4.88 (m, J_{cis} = 9.1 Hz, 1H); 0.84 (s, 4H).

C₆H₈ (80.1) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.64 H 10.12

Palladium(0)-katalysierte Cyclodimerisierung von 1-Methylen-2-vinylcyclopropan (1)

Allgemeine Vorschrift: Zu 1.0 mmol Pd(DBA)₂ und 1.0 mmol Triisopropylphosphan in 10 ml Benzol werden 8.0 g (0.10 mol) 1 gegeben, und die gelbgrüne Lösung wird 20 h bei den in Tab. 2 angegebenen Temperaturen gerührt. Anschließend werden alle bis 30 °C/0.2 Torr flüchtigen Bestandteile abdestilliert, und die Zusammensetzung des Destillats wird gaschromatographisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt; die Isomeren *E*-4 und *Z*-4 haben nahezu gleiche GC-Retentionszeiten und werden daher nicht immer getrennt.

Zu Vergleichszwecken werden unter den gleichen Reaktionsbedingungen (20 h bei den in Tab. 2 angegebenen Temperaturen) jeweils 8.0 g **1** in 10 ml Benzol ohne Katalysator erwärmt. Die mittels GC ermittelten Umsätze zu **2** sind in Tab. 2, Spalte 4 und 5, in Klammern angegeben.

Charakterisierung der Produkte

2 wurde destillativ abgetrennt (Sdp. 41 °C/210 Torr). Seine spektroskopischen Daten stimmten mit Literaturangaben⁶⁾ überein. Die Cyclodimeren **3**–**5** wurden mittels präp. GC aufgetrennt (6 m, 20% Polyphenylester auf Chromosorb P, 140 °C).

5-Allyliden-1-vinylspiro[2.4]heptan (3): Reinheit (GC) 89.4% **3**, Rest 10.6% *Z/E-4*; MS (aus GC/MS): *m/e* = 160 (M^+ , 6%); 106 (100); 91 (80); 78 (38); 65 (14); 39 (36); 27 (27). – IR: 1657, 1632, 1599 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆): δ = 6.37 (m, 1H); 7.96 (m, 1H); 5.50 (m, 1H); 5.0 (m, 4H); 2.23 (m, 4H); 1.5 (m, 3H); 0.72 (dd, ³*J*_{cis} = 8; ²*J* = 5 Hz, 1H); 0.45 (t, ³*J*_{trans} = ²*J* = 5 Hz, 1H).

(Z/E)-1-Allyliden-3-methylen-5-vinylcyclohexan (Z/E-4): Reinheit (GC): 95.7% (zwei nicht getrennte Peaks). – MS: *m/e* = 160 (M^+ , 10%); 145 (14); 131 (30); 117 (38); 105 (38); 91 (100); 79 (44); 65 (19); 53 (18); 41 (47); 27 (23). – ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆): δ = [6.63 u. 6.57 (m, 1H)]; 5.81 (m, 1H); 5.70 (m, 1H); 6.0 (m, 4H); 4.67 (s, 2H); 3.23 (d, ²*J* = –14 Hz, 0.7H); [2.75 (s) und 2.56 (d, ²*J* = –14 Hz) 1.3H]; 2.0 (m, 5H).

C₁₂H₁₆ (160.3) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.76 H 10.11

(Z/E)-6-Allyliden-4-methylen-1-cycloocten (Z/E-5): Reinheit (GC) 73.6% *E-5* und 20.1% *Z-5*. – MS von *E-5* (aus GC/MS): *m/e* = 160 (M^+ , 19%); 145 (18); 131 (29); 117 (43); 105 (46); 91 (100); 79 (50); 65 (21); 53 (18); 41 (50); 27 (24). – MS von *Z-5* (aus GC/MS): *m/e* = 160 (M^+ , 10%); 145 (14); 131 (30); 117 (38); 105 (38); 91 (100); 79 (44); 65 (19); 53 (18); 41 (47); 27 (23). – IR: 1632, 1592 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆): δ = 6.74 (m, 0.2H); 6.59 (m, 0.8H); [6.03 (d, ³*J* = 11 Hz), 5.92 (d, ³*J* = 11 Hz) 1H]; 5.59 (m, 2H); 5.10 (dd, ³*J*_{trans} = 17, ²*J*_{gem} = 2.0 Hz, 1H); 5.03 (dd, ³*J*_{cis} = 10, ²*J*_{gem} = 2 Hz, 1H); 4.77 (m, 2H); 2.96 (s, 0.4H); 2.82 (s, 1.6H); 2.77 (m, 2H); [2.25, 2.13 (m, 4H)].

C₁₂H₁₆ (160.3) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.83 H 10.13

Palladium(0)-katalysierte Codimerisierung von **1** mit Norbornen

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer kräftig gerührten Katalysatorlösung von 0.61 g (1.1 mmol) Pd(DBA)₂ und 0.17 g (1.1 mmol) Triisopropylphosphan in 10 ml Benzol werden bei Raumtemp. 9.6 g (102 mmol) Norbornen und 8.0 g (100 mmol) **1** gegeben. Die grünbraune Lösung wird 3–20 h bei den in Tab. 3 angegebenen Temperaturen (40–80 °C) gerührt. Man destilliert alle flüchtigen Bestandteile in zwei Fraktionen bis 25 °C/0.2 Torr (enthält **2**, Norbornen und Benzol) und 30–40 °C/0.001 Torr (enthält Codimere) ab. Die Zusammensetzung der Destillate wird gaschromatographisch bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 3 aufgeführt.

Anmerkung: Der Versuch bei 90 °C wurde folgendermaßen abgeändert: Zu der Katalysatorlösung in 10 ml Toluol wird Norbornen bei Raumtemp. gegeben und bei 90 °C unter Rühren **1** in 0.5 h zugetropfelt. Anschließend wird weitere 1.5 h bei 100 °C gerührt und in oben beschriebener Weise aufgearbeitet.

Die Codimeren *E-6* und *Z-6* wurden mittels präp. GC (6 m, 20% Emulphor D auf Chromosorb P, 150 °C) in reiner Form isoliert; **7** wurde durch fraktionierende Destillation rein erhalten; Sdp. 37 °C/0.001 Torr.

4-Methylen-3-(E)-vinyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (E-6): Reinheit (GC): 99.3%. – MS: *m/e* = 174 (M^+ , 25%); 159 (16); 145 (26); 131 (40); 117 (30); 107 (79); 91 (100); 79 (82); 67 (44); 53 (15); 41 (36); 27 (12). – IR: 1655, 1640 (C=C); 910, 990, 885 cm^{-1} (C=C–H). – ¹H-NMR (100

Tab. 2. Cyclodimerisierung von 1-Methylen-2-vinylcyclopropan (I) an Pd(DBA)₂/P(iPr)₃ (Molverh. 1:1) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur [Ansatz: ca. 1 mmol Katalysator, 8,0 g I, 10 ml Benzol]

Reaktions- temp. (°C)	Reaktions- dauer (h)	Umsatz an I		2 Ausb. a)		Ausb. a)		Cyclodimere Zusammensetzung b) (%)			Oligomere Ausb. a)	
		(%)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	E-4 + Z-4	3	Z-5	E-5	(g)
40	20	21.9	0.2	2.8	14.6	1.2	73.9 ^{d)}	8.8	5.8	11.5	4	4.5
			[0.2]	[2.8]								
50	20	38.3	0.6	7.1	25.3	2.0	70.1	11.1	6.5	12.3	0.5	5.9
			[1.2]	[14.1]								
60	20	86.1	1.44	17.4	61.3	4.9	67.3 ^{e)}	12.1	7.3	13.3	0.6	7.4
			[2.0]	[25.0]								
70	20	99.8	3.8	47.3	50.0	4.0	66.2	12.7	7.2	13.9	0.2	2.5
			[5.3]	[66.1]								

a) Berechnet auf eingesetztes I. – b) Gaschromatographisch bestimmt. – c) Vergleichswerte der rein thermischen Isomerisierung. – d) Verhältnis E-4:Z-4 = 29.7:70.3. – e) Verhältnis E-4:Z-4 = 31.3:68.7.

 Tab. 3. Codimerisierung von 1-Methylen-2-vinylcyclopropan (I) mit Norbornen an Pd(DBA)₂/P(iPr)₃-Katalysator (Molverh. 1:1) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (Lösungsmittel Benzol, bei 90 °C Toluol)

(g)	Ausgangsverbindungen		Reaktions- temp. (°C)	Reaktions- zeit (h)	2 Ausb. a)		Codimere Zusammensetzung b) (%)				
	I (mol)	Norbornen (g)			(g)	(%)	E-6	Z-6	7		
4	0.05	4.8	40	20	0.24	6.0	0.76	8.8	6.9	6.6	86.5
8	0.1	9.6	50	20	0.57	7.1	7.1	40.6	9.5	9.1	81.4
8	0.1	9.6	60	20	0.89	11.1	12.5	72.0	11.0	12.0	77.0
8	0.1	9.6	80	3	2.29	28.6	11.8	67.8	13.0	14.1	72.9
10.8	0.135	12.7	90	2	1.77 ^{c)}	16.4 ^{c)}	16.7 ^{c)}	70.9 ^{c)}	20.5	18.1	61.4

a) Berechnet auf eingesetztes I. – b) Gaschromatographisch bestimmt. – c) Andere Reaktionsführung (siehe Anmerkung bei allg. Versuchsbeschreibung).

MHz, unverdünnt): $\delta = 5.61$ (m, 1H); 4.96 (dd, $^3J_{cis} = 11.5$, $^2J_{gem} = 2.5$ Hz, 1H); 4.91 (dd, $^3J_{trans} = 15$, $^2J_{gem} = 2.5$ Hz, 1H); 4.70 (m, 1H); 4.57 (m, 1H); 2.46 (m, 2H); 1.94 (m, 5H); 1.46 (m, 3H); 1.04 (m, 3H).

$C_{13}H_{18}$ (174.3) Ber. C 89.59 H 10.41 E-6: Gef. C 89.52 H 10.39

Z-6: Gef. C 89.51 H 10.49

7: Gef. C 89.53 H 10.42

4-Methylen-3-(Z)-vinyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (Z-6): Reinheit (GC): 98.6%. – MS: $m/e = 174$ (M^+ , 29%); 159 (18); 145 (25); 131 (37); 117 (29); 107 (70); 91 (100); 79 (78); 67 (44); 53 (15); 41 (37); 27 (16). – IR: 1650, 1640 (C=C); 990, 910, 880 cm^{-1} (C=C–H). – ¹H-NMR (100 MHz, unverdünnt): $\delta = 5.74$ (m, 1H); 5.08 (dd, $^3J_{cis} = 11$, $^2J_{gem} = 2.5$ Hz, 1H); 4.97 (dd, $^3J_{trans} = 16$, $^2J_{gem} = 2.5$ Hz, 1H); 4.68 (m, 1H); 4.55 (m, 1H); 3.06 (m, 1H); 2.60 (m, 1H); 2.13 (m, 3H); 1.94 (m, 2H); [1.43 (m), 1.06 (m) 5H]; 0.87 (m, 1H).

4-Allylidentricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (7): Reinheit (GC): 98.78%. – MS: $m/e = 174$ (M^+ , 58%); 159 (12); 145 (22); 131 (34); 117 (22); 106 (71); 91 (100); 79 (81); 67 (41); 53 (12); 41 (37); 27 (17). – IR: 1655, 1600 (C=C); 890, 985 (C=C–H). – ¹H-NMR (100 MHz, unverdünnt): $\delta = 6.14$ (m, 1H); 5.76 (d, $J = 11$ Hz, 1H); 4.90 (m, $^3J_{trans} = 18$ Hz, 1H); 4.83 (m, $^3J_{cis} = 10$ Hz, 1H); 2.55 (m, 2H); 1.94 (m, 6H); 1.40 (m, 3H); 1.09 (m, 2H); 0.93 (m, 1H).

Versuch einer Palladium(0)-katalysierten Codimerisierung von **1** mit Maleinsäure-dimethylester: Eine Lösung von 0.59 g (1.0 mmol) Pd(DBA)₂ und 0.16 g (1.0 mmol) Triisopropylphosphan in 10 ml Toluol wird zusammen mit 8.0 g (0.10 mol) **1** und 14.4 g (0.10 mol) Maleinsäure-dimethylester 20 h auf 60°C erhitzt. Anschließende Destillation ergibt 17 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis 25°C/0.2 Torr mit (GC) 31.5% **1** [5.3 g (67%)] ; 15.3% **2** [2.6 g (32.5%)] ; 52.3% Toluol; Rest (0.9%) 8 unbekannte Peaks. Aus dem Rückstand erhält man nach Umkristallisieren aus Aceton 13.8 g (96%) Fumarsäure-dimethylester vom Schmp. 102°C.

Versuch einer Palladium(0)-katalysierten Codimerisierung von **9** mit Norbornen: Eine Lösung von 0.44 g (0.76 mmol) Pd(DBA)₂ und 0.12 g (0.75 mmol) Triisopropylphosphan in 5 ml Toluol wird zusammen mit 2.15 g 94.3proz. (GC) **9** [2.0 g (25 mmol)] und 2.4 g (25.5 mmol) Norbornen in einem Autoklaven 20 h auf 100°C erhitzt. Danach werden alle bis 40°C/0.001 Torr flüchtigen Bestandteile (9.1 g) abdestilliert; Zusammensetzung (GC/MS): 8.8% **9** [0.8 g (40%)] ; 25.7% Norbornen [2.3 g (96%)] ; 51.8% Toluol und 1.0% ; 2.0% ; 1.8% ; 2.4% ; 1.7% ; 1.0% 6 unbekannte Peaks (alle mit $M^+ 160$); Rest (3.9%) [Z/E-**6** und **7** nicht nachweisbar]; 0.8 g zäher, schwarzer Rückstand.

¹) V. Mitteil.: P. Binger und U. Schuchardt, Chem. Ber. **114**, 3313 (1981), vorstehend.

²) P. Binger und U. Schuchardt, Chem. Ber. **113**, 3334 (1980); siehe auch P. Binger und U. Schuchardt, Angew. Chem. **89**, 254 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 249 (1977).

³) ^{3a}) B. M. Trost und D. M. T. Chan, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6432 (1979). – ^{3b}) B. M. Trost und D. M. T. Chan, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6359 (1980).

⁴) T. A. Albright, J. Organomet. Chem. **198**, 159 (1980).

⁵) A. Germer, Dissertation, Universität Bochum 1978.

⁶) ^{6a}) T. C. Shields, W. E. Billups und A. R. Lepley, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4749 (1968). – ^{6b}) J. C. Gilbert und D. P. Highley, Tetrahedron Lett. **1973**, 2075.

⁷) W. R. Roth und T. Schmidt, Tetrahedron Lett. **1971**, 3639.

⁸) A. S. Kende und E. E. Rieke, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1397 (1972).

⁹) H. Siegel, H. Hopf, A. Germer und P. Binger, Chem. Ber. **111**, 3112 (1978).

¹⁰) E. G. Hoffmann, R. Benn und G. Schroth, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.

- ¹¹⁾ *P. Binger* und *H. M. Büch*, unveröffentlicht.
- ¹²⁾ ^{12a)} *H. Takaya*, *N. Hayashi*, *T. Ishigami* und *R. Noyori*, *Chem. Lett.* **1973**, 813. – ^{12b)} *M. Green* und *R. P. Hughes*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1880. – ^{12c)} *T. G. Attig*, *J. Organomet. Chem.* **145**, C 13 (1978).
- ¹³⁾ *K. Seevogel*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- ¹⁴⁾ *D. Henneberg*, *H. Damen* und *W. Schmöller*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- ¹⁵⁾ *G. Schomburg* und *F. Sagheb*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- ¹⁶⁾ *G. Schomburg* und *H. Kötter*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- ¹⁷⁾ *T. Ukai*, *H. Kawazura*, *Y. Ishii*, *J. J. Bonnet* und *J. A. Ibers*, *J. Organomet. Chem.* **65**, 253 (1974).
- ¹⁸⁾ *U. Wannagat* und *H. Niederprüm*, *Chem. Ber.* **94**, 1540 (1961).
- ¹⁹⁾ *S. Arora* und *P. Binger*, *Synthesis* **1974**, 801.

[59/81]