

Reaktionen der Methylencyclopropane, VIII¹⁾

Palladium(0)-katalysierte Darstellung ungesättigter γ -Lactone aus Methylencyclopropan und Kohlendioxid

Paul Binger* und Hans-Joachim Weintz

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

Eingegangen am 15. April 1983

Triphenylphosphan-haltige Palladium(0)-Verbindungen katalysieren die Codimerisierung von Methylencyclopropan (**1a**) mit CO₂ zu 3-Methyl-2-buten-4-olid (**3a**). Da die gleichen Pd⁰-Verbindungen auch die Alkylierung von **3a** durch **1a** katalysieren, läßt sich im allgemeinen die Bildung der Cotrimeren **4a**, **5a**, der Cotetrameren **6a–8a** und der Copentameren **9a** und **10a** nicht vermeiden. Der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern (Pd:PPh₃-Verhältnis, Polarität des Lösungsmittels, CO₂-Druck und Temperatur) wird untersucht und ein Verfahren angegeben, das es erlaubt, **3a** mit 80% Ausbeute darzustellen.

Reactions of Methylencyclopropanes, VIII¹⁾

Palladium(0)-catalysed Preparation of Unsaturated γ -Lactones from Methylencyclopropane and Carbon Dioxide

Triphenylphosphane-palladium(0) compounds catalyse the codimerisation of methylencyclopropane (**1a**) with CO₂ to give 3-methyl-2-buten-4-olide (**3a**). The same Pd⁰ compounds also catalyse the alkylation of **3a** with **1a**. Therefore, the formation of cotrimers (**4a**, **5a**), cotetramers (**6a–8a**), and copentamers (**9a**, **10a**) can not be avoided. The reaction course depends on several parameters, e. g. Pd:PPh₃ ratio, polarity of the solvent, CO₂-pressure, and temperature. The preparation of **3a** in high yield (80%) is elaborated on the basis of these results.

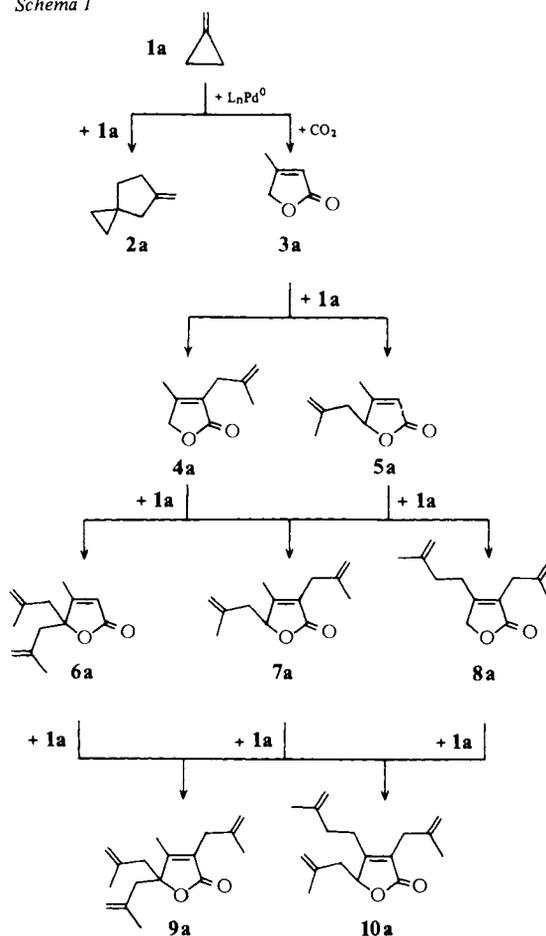
Reaktionen von Kohlendioxid mit Übergangsmetallverbindungen finden seit einiger Zeit zunehmendes Interesse. Während stöchiometrische Reaktionen mit den verschiedensten Metallverbindungen in großer Zahl durchgeführt wurden, sind einheitlich und in hoher Ausbeute verlaufende katalytische Reaktionen mit CO₂ kaum bekannt²⁾. Ein Beispiel hierfür ist die vor kurzem beschriebene Codimerisierung von Alkylidencyclopropanen mit CO₂ an Pd⁰-Katalysatoren³⁾.

Nachdem Ni⁰^{1,4)}- wie Pd⁰⁵⁾-katalysierte Cycloadditionen von Methylencyclopropanen mit Alkenen gelungen waren, interessierte auch das Verhalten von Methylencyclopropan (**1a**) gegenüber CO₂ in Gegenwart von Pd⁰-Katalysatoren. Die hierbei erzielten Ergebnisse werden im folgenden beschrieben.

Wie Isopropylidencyclopropan (**1b**)³⁾ reagiert auch Methylencyclopropan (**1a**) an Triphenylphosphan-modifizierten Pd⁰-Katalysatoren mit CO₂ oberhalb 120°C unter Codimerisierung. Das hierbei entstehende 3-Methylen-4-butanolid lagert sich offensichtlich sehr schnell unter Wanderung der Doppelbindung in den Ring um, so daß als erstes isolierbares Reaktionsprodukt das Butenolid **3a** gefunden wird.

Auf dieser Stufe bleibt die Reaktion jedoch im allgemeinen nicht stehen, da die verwendeten Pd^0 -Katalysatoren mit vergleichbarer Geschwindigkeit auch die Alkylierung von **3a** durch **1a** katalysieren. Da **3a** in 2- und 4-Stellung insgesamt drei acide Wasserstoffatome besitzt und auch die Wasserstoffe der Methylgruppe noch einen gewissen sauren Charakter haben, entstehen hierbei insgesamt zwei Cotrimere (**4a** und **5a**), drei Cotetramere (**6a**, **7a** und **8a**) und zwei Copentamere (**9a** und **10a**). In Konkurrenz zu diesen Cooligomerisierungen steht immer die Cyclodimerisierung von **1a** zu **2a**, die aber, abhängig von der Reaktionsführung, meist eine geringere Rolle spielt.

Schema 1



Der Anteil der einzelnen Produkte am Reaktionsgemisch hängt vor allem von der CO_2 -Konzentration am Pd^0 -Katalysator ab, welche wiederum eine Funktion des CO_2 -Druckes und der CO_2 -Löslichkeit im Verdünnungsmittel ist. Außerdem scheint auch die Zahl der am Palladium gebundenen Triphenylphosphane eine gewisse Rolle zu spielen.

Tab. 1. Cooligomerisierung von Methylcyclopropan (1a) mit CO₂ an PR₃/Palladium(0)-Katalysatoren

1a g (mmol)	CO ₂ bar ^{a)} bar ^{b)}	Katalysator Typ ^{c)} PPH ₃ (Pd:P)	Solvens	Reakt.- Zeit -Temp.	2a g %	3a g	Cooligomere (Zusammensetzung % GC) ^{d)}			Reaktionsprodukte			Polymere ^{e)} g			
							4a	5a	6a	7a	8a	9a	10a	Rest		
10 (185)	32	A (0.56)	Toluol	14 h 130°C	-	8.1	16.0	8.6	8.6	2.5	14.8	2.5	5.0	3.7	38.7	1.2
20 (370)	40	A (0.47)	Toluol	20 h 118°C	5.3 (26.5)	7.6	16.1	17.3	4.0	3.6	14.3	3.9	7.0	4.3	40.1	0.6
12.8 (237)	40	B (0.66)	Toluol	20 h 130°C	0.2 (1.6)	10.9	16.5	14.9	8.2	2.5	12.4	3.9	6.8	3.2	31.6	1.2
20 (370)	30	A (0.66)	Toluol	18 h 136°C	4.7 (23.6)	15.5	-	13.9	-	7.0	19.0	1.3	43.1	2.7	13.0	1.5
10 (185)	32	A (0.52)	CH ₃ CN	15 h 130°C	-	5.3	22.5	18.8	3.8	3.8	9.4	-	3.8	-	37.9	2.0
10 (185)	32	A (0.61)	DMF	1.5 h 144°C ^{h)}	-	7.2	35.9	23.9	8.8	6.5	12.0	-	5.4	-	7.5	0.8
10 (185)	60	A (0.61)	DMF	3.5 h 138°C ^{h)}	-	3.8	52.5	6.3	6.2	-	4.9	9.2	-	7.0	13.9	0.4
10 (185)	60	A (0.61)	DMF	2.5 h 135°C ^{h)}	-	1.5	51.6	9.0	5.5	1.0	2.5	-	-	-	30.4	-

a) Druck bei Raumtemperatur. — b) Maximaldruck bei Reaktionstemperatur. — c) Typ A: (η³-Allyl)(η⁵-cyclopentadienyl)palladium/PPh₃; Typ B: Pd(DBA)₂/PPh₃. — d) Berechnet aus Gaschromatogrammen der Lösungsmittelfraktion. — e) Bis ca. 120°C/0.001 Torr nicht destillierbar. — f) Kurztzeiger Temperaturanstieg auf 250–300°C.

len. So erhält man z. B. bei gleichzeitiger Vorlage aller Reaktanden (Tab. 1) in Toluol nach 14–20 h bei 120–130 °C das Cyclodimere **2a** mit 1.6–26% Ausbeute; neben den Cooligomeren **3a–10a** entstehen auch viele nicht isolierbare Produkte. Sehr viel schneller und stark exotherm verläuft die Cooligomerisierung unter vergleichbaren Bedingungen in DMF zu den Produkten **3a–10a**, wobei sich bevorzugt **3a** und **4a** bilden (vgl. Tab. 1).

Eine günstigere Raum/Zeitausbeute erreicht man, indem man eine DMF-Lösung von **1a** sowie des Katalysators in einen auf Reaktionstemperatur vorgeheizten, unter konstantem CO₂-Druck (z. B. 10 bar) stehenden Autoklaven einspritzt. Die Wärmetönung läßt sich dann durch die Einspritzgeschwindigkeit regeln. Bei 150–160 °C ist die Reaktion nach 1–2 Stunden beendet, und man gewinnt **3a–10a**, unter Bevorzugung von **3a** und **4a**, in guten Ausbeuten (Tab. 2). Die höchsten Ausbeuten erzielt man bei einem Pd:P-Verhältnis $\geq 1:4$, allerdings verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit dabei deutlich. Zur selektiven Darstellung von **3a** arbeitet man bei 165–170 °C und 40 bar CO₂; als Katalysator wird ein Gemisch von (η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)palladium und Triphenylphosphan im Molverhältnis 1:4 verwendet. Nach 2 Stunden haben sich 80% **3a** gebildet.

Als Katalysatoren eignen sich neben dem oben genannten, „in situ“ dargestellten Pd⁰-Katalysator auch Pd(PPh₃)₄ oder Bis(dibenzylidenaceton)palladium [Pd(DBA)₂] zusammen mit Triphenylphosphan. Trialkylphosphane oder Triorganylphosphite anstelle von Triphenylphosphan verlangsamen die Reaktion deutlich. Auch entstehen in Anwesenheit dieser Liganden sehr viel mehr nichtidentifizierbare Produkte.

Tab. 2. Cooligomerisierung von Methylencyclopropan (**1a**) mit CO₂ an R₃P/Pd⁰-Katalysatoren unter Zugabe aller Reaktanden

Vers.	1a		CO ₂ -Verbrauch (bar) ^{b)}	Katalysator		Solvens	Reakt.-Zeit -Temp.
	g (mmol)			Typ ^{a)} (mmol)	Pd:P		
1	20.0 (370)		8	A (0.66)	1:2	DMSO	18 h 140 °C
2	17.8 (330)		24	A (0.70)	1:2	DMF	1.6 h 160 °C
3	18.6 (344)		32	A (0.61)	1:4	DMF	1.3 h 152 °C
4	9.3 (172)		27	A (0.47)	1:8	DMF	3.3 h 152 °C

Vers.	2a		Reaktionsprodukte								
	g	g	Cooligomere (Zusammensetzung % GC)								
			3a	4a	5a	6a	7a	8a	9a	10a	Rest
1	–	9.8	–	3.1	–	9.5	4.3	–	73.7	–	9.4
2	–	18.7	24.0	24.0	6.0	10.0	16.0	0.2	10.0	–	9.8
3	–	22.7	24.9	23.4	8.4	9.6	18.0	–	11.8	–	3.9
4	–	11.6	45.1	21.6	10.7	5.0	10.7	3.9	–	–	3.0

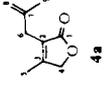
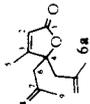
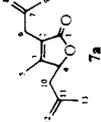
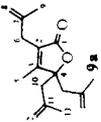
a) **A**: (η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)palladium/PPh₃. – b) Summe des jeweils nachgepreßten CO₂ bei Druckabfall von 10 auf 8 bar bei Reaktionstemperatur.

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten von **3a** – **10a** (CDCl₃, δ_{TMS} = 0 ppm)

	H ¹ (m)	H ² (m)	H ³	H ⁴ (m)	H ⁵ (s)	H ⁶	H ⁷	H ⁸ (m)	H ⁹
	–	–	5.81 (m) 4J ₃₄ 1.9 4J ₃₉ 1.5	4.68 4J ₄₉ 0.8	–	–	–	–	2.08 (m)
	4.62	4.73	–	4.62	2.92	–	–	1.69	1.98 (m)
	a) 4.83	–	5.77 (m)	4.83	–	2.52–2.17 ^{c)}	–	1.77	2.03 (m)
	4.68	4.84	5.74 (q) 4J ₃₉ 1.8	–	–	2.58–2.24 ^{c)}	–	1.68	1.98 (m)
	4.63	4.83	–	4.83	2.91	2.53–2.14 ^{c)}	–	1.68	1.75 (m)
	b) 4.77	–	–	4.67	2.95	2.54–2.14 ^{c)}	–	1.71	–
	4.69	4.18	–	–	2.87	2.57–2.25 ^{c)}	–	1.66	1.90 (s)
	4.74	–	–	4.65	2.93	2.11 ^{c)}	–	1.65	–

a) Im Gemisch mit **4a** gemessen; Zusammensetzung siehe S. 662. – b) Im Gemisch mit **7a** und **9a** gemessen; Zusammensetzung siehe S. 663. – c) AB-System.

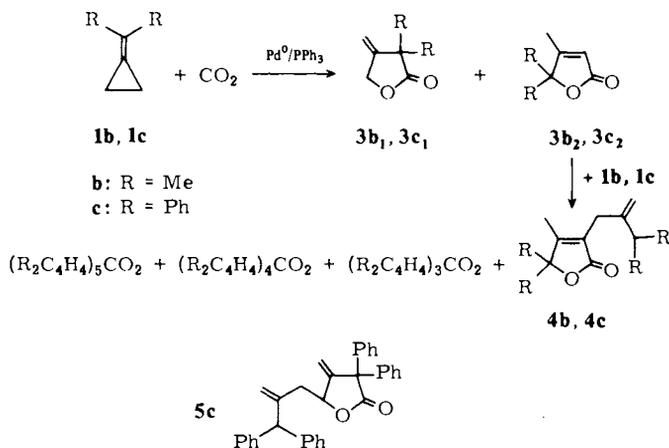
Tab. 4. ^{13}C -NMR-Daten von **3a** – **7a** und **9a** (CDCl_3 , $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm)

	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	C ⁹	C ¹⁰	C ¹¹	C ¹²	C ¹³
	174.53 (s)	116.24 (d)	167.37 (s)	74.25 (t)	14.02 (q)	—	—	—	—	—	—	—	—
	174.86 (s)	124.65 (s)	159.03 (s)	72.52 (t)	12.33 (q)	31.26 (t)	141.46 (s)	111.59 (t)	22.48 (q)	—	—	—	—
	a) 173.02 (s)	116.87 (d)	169.11 (s)	83.32 (d)	14.06 (q)	40.35 (t)	140.16 (s)	114.19 (t)	22.81 (q)	—	—	—	—
	172.21 (s)	118.42 (d)	170.10 (s)	91.51 (s)	13.91 (q)	44.17 (t)	139.60 (s)	116.20 (t)	23.79 (q)	—	—	—	—
	173.39 (s)	125.15 (s)	161.06 (s)	81.50 (d)	11.96 (q)	31.02 (t)	141.03 (s)	111.22 (t)	22.10 (q)	40.18 (t)	139.91 (s)	113.91 (t)	22.63 (q)
	173.29 (s)	127.08 (s)	163.22 (s)	90.12 (s)	12.20 (q)	31.74 (t)	141.58 (s)	111.84 (t)	22.30 (q)	44.39 (t)	140.09 (s)	116.34 (t)	23.94 (q)

 a) Im Gemisch mit **4a** gemessen; Zusammensetzung siehe S. 662.

Nach diesen Befunden war es für uns unverständlich, daß Isopropylidencyclopropan (**1b**) mit CO₂ am Pd(DBA)₂/PPh₃-Katalysator einzig das Lacton **3b₁** ergeben sollte³⁾. Nacharbeiten dieses Versuchs unter Literaturbedingungen (20 h, 130 °C) lieferte bei uns neben 31% **3b₁** auch in erheblichem Umfang die zu **4a–10a** analogen Alkylierungsprodukte von **3b₁**, von denen allerdings nur **4b** isoliert und charakterisiert werden konnte.

Schema 2



In DMF erhält man nach 2 h bei 140 °C neben einem Gemisch von **3b₁** und **3b₂** mit 28% Ausbeute die gleichen Alkylierungsprodukte wie in Toluol mit 12% Ausbeute. **3b₂** kann direkt aus **1b** und CO₂ oder durch Pd⁰-katalysierte Isomerisierung von **3b₁** entstehen⁶⁾. Offensichtlich bedarf es auch hierbei genau einzuhaltender Reaktionsbedingungen, um **3b₁** aus **1b** mit CO₂ in hohen Ausbeuten darzustellen.

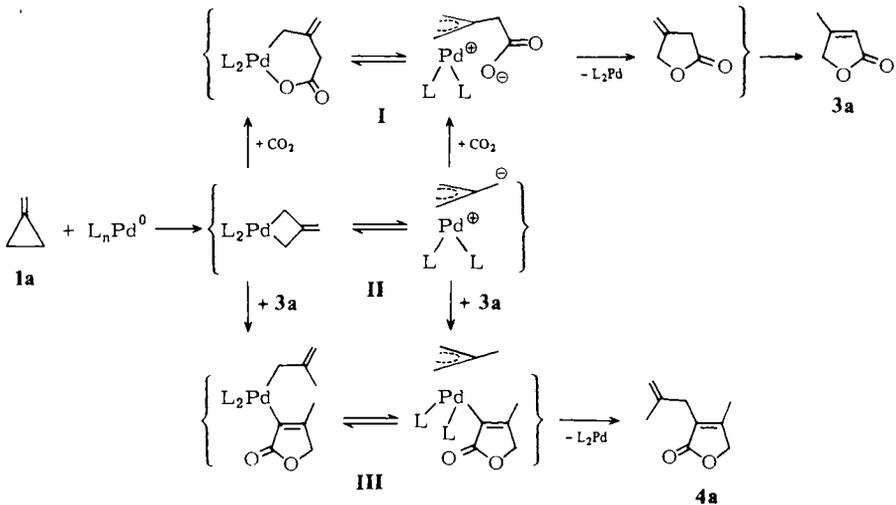
Setzt man anstelle von **1b** (Diphenylmethylencyclopropan (**1c**)) ein, so bedarf es höherer Temperaturen und längerer Reaktionszeiten, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen. Als Codimeres erhält man **3c₂** mit 18% Ausbeute. Der überwiegende Produktanteil besteht aus Cotri- und Cotetrameren. 1,1-Dimethyl-2-methylencyclopropan läßt sich entgegen Lit.³⁾ mit CO₂ zu den gleichen Produkten wie **1b** umsetzen. Um vergleichbare Ausbeuten zu erzielen, bedarf es hierbei allerdings höherer Temperaturen und längerer Reaktionszeiten.

Von den hier beschriebenen γ -Lactonderivaten **3–10** konnten **3a** durch fraktionierende Destillation, **3b₂** und **3c₂** durch Kristallisation sowie **3c₁** und **5c** durch Säulenchromatographie direkt rein erhalten werden. Die übrigen γ -Lactone wurden mit Hilfe der präparativen GC abgetrennt. Ihre Strukturen wurden anhand ihrer Massen-, IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren ermittelt (vgl. Tab. 3, 4 und exp. Teil).

Den Reaktionsverlauf muß man sich so vorstellen, daß **1** mit dem Pd⁰-Katalysator zunächst eine Trimethylenmethan-palladiumverbindung **II** eingeht, die in tautomeren Formen existieren kann⁷⁾. **II** kann mit CO₂ über **I** nach **3** weiterreagieren, es kann aber auch mit bereits gebildetem **3** über **III** die Verbindungen **4–10** ergeben. Dies ist in Schema 3 am Beispiel der **3a**- und **4a**-Gewinnung dargestellt. Die Bildung von **4–10**

aus **3** und **1** ist vergleichbar mit den bekannten Pd⁰-katalysierten Alkylierungen durch CH-acide Verbindungen⁸⁾.

Schema 3



Die Pd⁰-katalysierte CO₂-Fixierung bietet so die Möglichkeit, aus Methylencyclopropanen 2(*5H*)-Furanonderivate zu synthetisieren, von denen sich besonders 3-Methyl-2-buten-4-olid (**3a**) aus gut zugänglichen Ausgangsverbindungen⁹⁾ in hohen Ausbeuten darstellen läßt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – IR¹⁰⁾: Perkin-Elmer 297 und 521. – MS¹¹⁾: Varian CH-5 bei 70 eV. – ¹H-NMR¹²⁾: Bruker WP 80 (innerer Standard TMS). – ¹³C-NMR¹³⁾: Bruker WP 80 und Varian XL 100 (innerer Standard TMS); die Multiplizität der Signale wurde durch „off resonance“-Entkopplung bestimmt. – GC: Analytisch¹⁴⁾: Becker Packard 427, 23 m Dexsil 410; 60–200°C (6°/min) oder 25 m CW 20 M, 80–280°C (6°/min); He; FID. präparativ¹⁵⁾: modifizierte Geräte der Firma Hupe u. Busch, Karlsruhe; Säulenmaterial und Bedingungen siehe Experimente. – Elementaranalyse: Firma Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr. – Chemikalien: Triphenylphosphan (EGA-Chemie, Steinheim). Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: Methylencyclopropan (**1a**)⁹⁾, Isopropylidencyclopropan (**1b**) analog Lit.¹⁶⁾, Bis(dibenzylidenaceton)palladium [Pd(DBA)₂]¹⁷⁾ und (η³-Allyl)(η⁵-cyclopentadienyl)palladium¹⁸⁾.

1. Palladium(0)-katalysierte Cooligomerisierung von Methylencyclopropan (**1a**) mit CO₂

1) Unter Vorlage aller Reaktanden

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einen 200-ml-V4 A-Stahlautoklaven werden nacheinander gefüllt: die Lösung bzw. Suspension des Katalysators [A: ca. 0.5 mmol (η³-Allyl)(η⁵-cyclopentadienyl)palladium und Triphenylphosphan im Molverhältnis 1:2 bis 1:10; B: ca. 0.7 mmol Pd(DBA)₂ und PPh₃ (1:4) jeweils in 20–35 ml Lösungsmittel (siehe Tab. 1)] und bei –78°C

10–20 g **1a**. Man preßt auf den verschlossenen Autoklaven bei Raumtemp. 32 bzw. 65 bar CO₂ auf und läßt unter Rühren bei 125–150 °C reagieren (Reaktionszeit 1.5–24 h bis zur Druckkonstanz, siehe Tab. 1). Nach Abblasen des überschüssigen CO₂ wird die Reaktionslösung fraktionierend destilliert. Man erhält nach dem Lösungsmittel vom Sdp. bis 25 °C/0.01 Torr, das gegebenenfalls noch Spuren von **2a** enthält, die Cooligomeren **3a–10a** vom Sdp. 30–70 °C/0.001 Torr. Die Zusammensetzung der Destillate wird gaschromatographisch bestimmt (siehe Tab. 1).

2) Unter Zugabe aller Reaktanden

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 0.5–0.7 mmol (η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)palladium und Triphenylphosphan (Molverhältnis Pd : P = 1 : 2 bis 1 : 8) in ca. 75 ml DMF oder DMSO werden bei 0 °C (bei DMSO 10 °C) 9–20 g (170–370 mmol) **1a** gegeben. Die klare hellgelbe Lösung wird in ein Vorratsdruckgefäß gefüllt, und 10 bar N₂ werden aufgepreßt, um das Entgasen des Methylencyclopropans zu verhindern. Das Reaktionsgefäß ist ein 200-ml-V4A-Stahlautoklav mit Kapillare und Thermofühler, der mit 15 ml Lösungsmittel beschickt und auf 140–160 °C aufgeheizt wird. Bei dieser Temp. werden 10 bar CO₂ aufgepreßt. Mittels einer Dosierpumpe (RCT-Dosierpumpe M 160 der Firma Reichelt Chemietechnik, Heidelberg) wird nun die Reaktionslösung innerhalb 1–2 h zugepumpt. Die Zupumpgeschwindigkeit wird dabei so gewählt, daß die Wärmetönung 5 °C nicht übersteigt (ca. 30–50 ml/h). Der CO₂-Druck wird durch Nachpressen auf 10 bar konstant gehalten. Nach dem Zupumpen wird der Autoklav bis zur Beendigung der Druckabnahme auf Reaktionstemp. gehalten. Nach Abblasen des überschüssigen CO₂ wird die schwarze Reaktionslösung fraktionierend destilliert. Nach dem Lösungsmittel vom Sdp. bis 25 °C/0.01 Torr erhält man die Cooligomeren **3a–10a** vom Sdp. 30–70 °C/0.001 Torr. Die Zusammensetzung der Destillate wird gaschromatographisch bestimmt (siehe Tab. 2).

Charakterisierung der Produkte

Durch sorfältige fraktionierende Destillation über eine 60-cm-Vigreux-Kolonne lassen sich die Cooligomeren nach ihrer Molmasse trennen: **3a**: Sdp. 32–35 °C/0.001 Torr; **4a** und **5a**: Sdp. 43–48 °C/0.001 Torr; **6a**, **7a** und **8a**: Sdp. 53–60 °C/0.001 Torr; **9a** und **10a**: Sdp. 65–70 °C/0.001 Torr. Die Reingewinnung der Cooligomeren **4a–10a** mußte durch präp. GC erfolgen (6 m, 20% Polyphenylester auf Chromosorb P, N₂, 150 °C).

3-Methyl-2-(2-methyl-2-propenyl)-2-buten-4-olid (4a): Gelbgrüne Flüssigkeit; Reinheit (GC) 95%. – MS (70 eV): $m/e = 152$ (M⁺, 70%), 137 (28), 107 (100), 91 (70), 77 (48), 39 (96), 27 (62). – IR (unverdünnt): 1750, 1740 (C=O), 1680, 1650 cm⁻¹ (C=C). – ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 3 und 4.

C₉H₁₂O₂ (152.2) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 71.31 H 8.00

3-Methyl-4-(2-methyl-2-propenyl)-2-buten-4-olid (5a): Gelbgrüne Flüssigkeit; Reinheit (GC) 51%, Rest (GC) 45% **4a**. – MS (aus GC/MS, 70 eV): $m/e = 152$ (M⁺, 8%), 97 (100), 69 (18), 41 (54), 27 (12). – IR (des **5a**-Anteils, Film): 1765, 1745 (C=O); 1678, 1642 cm⁻¹ (C=C). – ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 3 und 4.

3-Methyl-4,4-bis(2-methyl-2-propenyl)-2-buten-4-olid (6a): Farblose Kristalle vom Schmp. 34–35 °C; Reinheit (GC) 98%. – MS (70 eV): $m/e = 206$ (M⁺, 5%), 151 (100), 109 (37), 95 (68), 55 (62), 39 (55), 27 (48). – IR (KBr): 1765, 1740 (C=O); 1645 cm⁻¹ (C=C). – ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 3 und 4.

C₁₃H₁₈O₂ (206.3) Ber. C 75.69 H 8.80 **6a**: Gef. C 75.71 H 8.85

7a: Gef. C 75.65 H 8.82

3-Methyl-2,4-bis(2-methyl-2-propenyl)-2-buten-4-olid (7a): Farblose viskose Flüssigkeit; Reinheit (GC) 99%. – MS (70 eV): $m/e = 206$ (M⁺, 37%), 151 (76), 123 (100), 109 (37), 95 (68), 55

(62), 39 (55), 27 (48). – IR (unverdünnt): 1755, 1740 (C=O); 1670, 1645 cm^{-1} (C=C). – ^1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 3 und 4.

3-(3-Methyl-3-butenyl)-2-(2-methyl-2-propenyl)-2-buten-4-olid (**8a**): Reinheit (GC) 62%, Rest (GC) 7% **7a**, 13% **9a** und 8 unbekannte Verbindungen mit insgesamt 16%. – MS (aus GC/MS, 70 eV): $m/e = 206$ (M^+ , 6%), 151 (54), 137 (10), 123 (100), 55 (54), 41 (9). – IR (CDCl_3): 1758, 1738 (C=O); 1663, 1650 cm^{-1} (C=C). – ^1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 3 und 4.

3-Methyl-2,4,4-tris(2-methyl-2-propenyl)-2-buten-4-olid (**9a**): Farblose, viskose Flüssigkeit; Reinheit (GC) 97%. – MS (70 eV): $m/e = 260$ (M^+ , 20%), 205 (100), 163 (23), 149 (54), 55 (86), 29 (42). – IR (unverdünnt): 1755, 1740 (C=O); 1647, 1645 cm^{-1} (C=C). – ^1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 3 und 4.

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (260.4) Ber. C 78.42 H 9.29 Gef. C 78.61 H 9.03

3-(3-Methyl-3-butenyl)-2,4-bis(2-methyl-2-propenyl)-2-buten-4-olid (**10a**): Gelbgrüne, viskose Flüssigkeit; Reinheit (GC) 80%, Rest (GC): 20%, zahlreiche Peaks <2%. – MS (aus GC/MS, 70 eV): $m/e = 260$ (M^+ , 4%), 205 (100), 191 (21), 163 (40), 55 (74), 29 (35). – IR (CDCl_3): 1760, 1745 (C=O); 1675, 1650 cm^{-1} (C=C). – ^1H -NMR siehe Tab. 3.

Darstellung von 3-Methyl-2-buten-4-olid (3a): Ein 200-ml-V4 A-Stahlautoklav wird mit 15 ml DMF beschickt und auf 165 °C (Innentemp.) aufgeheizt. Dann werden 40 bar CO_2 aufgepreßt. Dazu wird aus einem unter 25 bar N_2 -Druck stehenden Vorratsgefäß eine Lösung von 0.10 g (0.47 mmol) (η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)palladium, 0.55 g (2.1 mmol) Triphenylphosphan und 20.6 g (0.381 mmol) **1a** in 90 ml DMF mittels einer Dosierpumpe in ca. 1 h gepumpt. Die Zumpumpgeschwindigkeit wird so gewählt, daß die Wärmetönung 5 °C nicht übersteigt; der CO_2 -Druck wird auf 40 bar konstant gehalten. Anschließend wird 1 weitere h gerührt. Man füllt 145.7 g schwarze Reaktionslösung aus, von der alle flüchtigen Bestandteile (142.7 g) bis Sdp. 60 °C/0.001 Torr abdestilliert werden; 1.9 g zäher, schwarzer Rückstand. Anschließende fraktionierende Destillation über eine 60-cm-Vigreux-Kolonnen ergibt nach 109 g DMF vom Sdp. ca. 50 °C/7 Torr 31 g **3a** (97% GC; 80% d. Th.) vom Sdp. 131 – 132 °C/7 Torr. Rest (GC): 2.1% **4a**, 0.9% **5a**. Aus dem Rückstand werden durch einfache Destillation 6 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. 41 – 60 °C/0.001 Torr gewonnen. Zusammensetzung (GC): 37.1% **4a**; 46.4% **5a**; 4.7% **6a**; 6.7% **7a**; 1.2% **9a**; Rest (3.9%) 4 Peaks.

3a: IR, MS und ^1H -NMR übereinstimmend mit Literaturangaben¹⁹⁾. – ^{13}C -NMR siehe Tab. 4.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ (98.1) Ber. C 61.22 H 6.16 Gef. C 61.28 H 6.12

Pd^0 -katalysierte Alkylierung von 3a mit 1a: In einen 200-ml-V4 A-Stahlautoklaven gibt man eine Lösung von 80 mg (0.38 mmol) (η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)palladium, 220 mg (0.85 mmol) Triphenylphosphan und 2.9 g (29.5 mmol) **3a** (97%, GC) in 20 ml DMF und fügt bei –78 °C 5.4 g (99.7 mmol) **1a** zu. Man rührt 6 h bei 140 °C, wobei der Druck um 2 bar abnimmt. 27 g schwarze, leicht gasende Suspension wird ausgefüllt und zur Entfernung von ausgefallenem Palladium über 20 g wasserfreies Al_2O_3 filtriert. Anschließende Kurzwegdestillation liefert nach DMF (Sdp. bis 25 °C/12 Torr) 7.7 g gelbgrünes Öl vom Sdp. 30 – 70 °C/0.001 Torr der Zusammensetzung (GC) 4.9% **4a**; 1.3% **5a**; 13.2% **6a**; 19.4% **7a**; 40.9% **9a**; Rest (20.3%) eine Vielzahl unbekannter, höhersiedender Verbindungen. Ausb. an Alkylierungsprodukten **4a** – **7a** und **9a** (bez. auf eingesetztes **3a**): 92%.

II. Palladium(0)-katalysierte Cooligomerisierung von Isopropylidencyclopropan (**1b**) mit CO_2

1) *In Toluol*³⁾: Analog der Literaturvorschrift werden auf die Lösungen von 0.47 g (0.82 mmol) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$, 0.90 g (3.47 mmol) Triphenylphosphan und 7.95 g (96.9 mmol) **1b** in 20 ml Toluol in einem 200-ml-V4 A-Stahlautoklaven 20 bar CO_2 gepreßt. Bei 130 °C wird 20 h gerührt. Aus dem gelben Reaktionsgemisch erhält man durch Destillation i. Vak. nach einem Vorlauf vom

Sdp. bis 30°C/12 Torr 8 g hellgelbe, viskose Flüssigkeit vom Sdp. bis 100°C der Zusammensetzung (GC/MS) 20.1% **1b** Δ 1.6 g (20%); 45.9% **3b₁** [$M^+ m/e = 126$, 3.7 g (31%)]; 4.7% **4b** [$M^+ 208$, 0.3 g (3%)]; 2.2% [$M^+ 208$, 0.13 g (2%)]; 8.2% [$M^+ 290$, 0.66 g (7%)]; 5.0% [$M^+ 372$, 0.4 g (5%)]; Rest (13.9%) eine Vielzahl unbekannter Verbindungen. Rückstand 2.4 g.

2) In DMF: Analog I.2) wird eine Lösung von 70 mg (0.33 mmol) (η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)palladium, 740 mg (2.8 mmol) Triphenylphosphan und 4.6 g (56 mmol) **1b** in 95 ml DMF aus einem unter 10 bar N_2 -Druck stehenden Vorratsgefäß in ca. 1 h in einen 140°C heißen 200-ml-V4A-Stahlautoklaven gepumpt, der 15 ml DMF enthält und unter 16 bar CO_2 -Druck steht. Nach weiteren 1.5 h ist kein Druckabfall mehr zu beobachten. 106 g hellbraune Lösung wird ausgefüllt, deren Destillation nach DMF und überschüssigem **1b** vom Sdp. bis 30°C/12 Torr 2.2 g gelbgrüne Flüssigkeit vom Sdp. bis 30°C/0.001 Torr ergibt. GC/MS: 43% **3b₁** (gef. $M^+ m/e = 126$); 53% **3b₂** ($M^+ 126$) [2.0 g (28%) **3b**] und 3% unbekannte Verbindung ($M^+ 210$). Anschließend erhält man 0.9 g gelbes Öl vom Sdp. 40–70°C/0.001 Torr. GC/MS: 2% (gef. $M^+ m/e = 210$); 4% **3b₂**; 7% ($M^+ 292$); 33% **4b** ($M^+ 208$); 12% ($M^+ 208$); 6% ($M^+ 434$) und 15% ($M^+ 290$). Rest (21%), eine Vielzahl von Peaks < 1%. Rückstand: 1.3 g braunes Harz.

Charakterisierung der Produkte:

3,4,4-Trimethyl-2-buten-4-olid (**3b₂**) kristallisiert aus dem Destillat aus: Schmp. 44.5–45.5°C (Lit.³⁾ 44.5–45.5°C). – IR und 1H -NMR übereinstimmend mit Lit.³⁾.

2,2-Dimethyl-3-methylen-4-butanolid (**3b₁**) und 2-(2-Isopropyl-2-propenyl)-3,4,4-trimethyl-2-buten-4-olid (**4b**) wurden mittels präp. GC abgetrennt (6 m, 20% Polyphenylester auf Chromosorb P, 130°C, N_2).

3b₁: Reinheit (GC) 95%. – IR und 1H -NMR übereinstimmend mit Lit.³⁾.

4b: Reinheit (GC) 93%. – MS (70 eV): $m/e = 208$ (M^+ , 11%), 193 (11), 165 (19), 151 (20), 138 (62), 121 (33), 107 (36), 43 (100). – IR ($CDCl_3$): 1754, 1745 (C=O); 1645, 1635 cm^{-1} (C=C). – 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 4.76$ (t, $^4J = 1.2$ Hz, 1H); 4.50 (q, $^4J = 1.6$ Hz, 1H); 2.91 (s, 2H); 2.23 (m, 1H); 1.88 (s, 3H); 1.39 (s, 6H); 1.04 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 6H).

III. Pd^0 -katalysierte Cooligomerisierung von (Diphenylmethylen)cyclopropan (**1c**) mit CO_2

Analog I.2) wird eine Lösung von 130 mg (0.61 mmol) (η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)palladium, 370 mg (1.41 mmol) Triphenylphosphan und 7.65 g (37.08 mmol) **1c** in 55 ml DMF innerhalb 40 min in einen 140°C heißen 200-ml-V4A-Autoklaven gepumpt, der 15 ml DMF enthält und unter 45 bar CO_2 -Druck steht. Nach 1 h ist kein Druckabfall mehr zu beobachten. Ausgefüllt werden 73.65 g schwarze Lösung, deren Destillation nach DMF vom Sdp. bis 30°C/10 Torr 2.56 g gelbbraunes Harz vom Sdp. 110–160°C/0.001 Torr ergibt. GC: 17% **1c** (0.45 g), 61% **3c₂** (1.61 g, 18%), 4% PPh_3 , 8% $OPPh_3$, Rest: zahlreiche Peaks < 2%. Nach Umkristallisieren aus Ethanol/Pentan erhält man **3c₂** als farblose Kristalle (0.96 g, GC: 98%).

Der glasartig erstarrte Destillationsrückstand (6.65 g) wird in 20 ml $CHCl_3$ aufgenommen und die Lösung mit 4500 ml $CHCl_3$ über 450 g wasserfreies Al_2O_3 eluiert. 0.10 g der Verbindung **3c₁** [Reinheit (GC) 90%, 1%] und 1.6 g **5c** [Reinheit (GC) 85%, 10%] konnten angereichert und 1H -NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Weitere Cooligomere waren nicht isolierbar. Ihr Vorhandensein konnte lediglich massenspektrometrisch anhand ihrer Molpeaks ($M^+ m/e = 456$, 662) nachgewiesen werden.

Charakterisierung der Produkte:

3-Methylen-2,2-diphenyl-4-butanolid (**3c₁**): Reinheit (GC) 90%. – MS (70 eV): $m/e = 250$ (M^+ , 25%), 173 (100), 145 (70), 77 (75), 44 (10). – IR ($CDCl_3$): 1760, 1755 (C=O); 1675, 1650

cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.24$ (m, 10H); 5.43 (s, 1H); 4.75 (s, 1H); 4.65 (s, 2H).

3-Methyl-4,4-diphenyl-2-buten-4-olid (**3e**₂): Farblose Kristalle, Reinheit (GC) 98%, Schmp. 97–98°C. – MS (70 eV): $m/e = 250$ (M^+ , 53%), 173 (31), 145 (100), 105 (70), 77 (60). – IR (KBr): 1775, 1760 (C=O); 1675 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.30$ (m, 10H); 5.93 (q, 1H, $^4J = 1.5$ Hz); 2.05 (d, 3H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (250.3) Ber. C 81.58 H 5.64 Gef. C 81.62 H 5.66

4-[2-(Diphenylmethyl)-2-propenyl]-3-methylen-2,2-diphenyl-4-butanolid (**5c**): Reinheit (GC) 85%. – MS (70 eV): $m/e = 456$ (M^+ , 3%), 379 (57), 335 (21), 249 (100), 207 (61), 77 (49). – IR (CDCl_3): 1753, 1747 (C=O); 1675, 1660 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.18$ (m, 20H); 4.95 (s, 1H); 4.84 (s, 1H); 4.47 (s, 2H); 4.33 (s, 1H); 2.58 (s, 1H); 2.53, 2.13 (AB, 2H).

- 1) VII. Mitteil.: P. Binger, A. Brinkmann und P. Wedemann, Chem. Ber. **116**, 2920 (1983).
- 2) R. Eisenberg und D. E. Hendriksen, Adv. Catal. **28**, 79 (1979).
- 3) Y. Inoue, T. Hibi, M. Satake und H. Hashimoto, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 982.
- 4) 4a) P. Binger, Angew. Chem. **84**, 352 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 309 (1972). – 4b) P. Binger, M. Cetinkaya, M. J. Doyle, A. Germer und U. Schuchardt, Fundam. Res. Homogeneous Catal. **3**, 271. – 4c) P. Binger und P. Bentz, J. Organomet. Chem. **221**, C 33 (1981).
- 5) 5a) P. Binger und P. Bentz, Angew. Chem. **94**, 636 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 622 (1982). – 5b) P. Binger und U. Schuchardt, Chem. Ber. **114**, 3313 (1981), hier auch weiterführende Literatur.
- 6) Y. Inoue, T. Hibi, Y. Kawashima und H. Hashimoto, Chem. Lett. **1980**, 1521.
- 7) 7a) P. Binger und A. Germer, Chem. Ber. **114**, 3325 (1981). – 7b) T. A. Albright, J. Organomet. Chem. **198**, 159 (1980). – 7c) D. J. Gordon, R. F. Fenske, T. N. Nanninga und B. M. Trost, J. Am. Chem. Soc. **103**, 5974 (1981).
- 8) B. M. Trost, Acc. Chem. Res. **13**, 385 (1980).
- 9) R. Köster, S. Arora und P. Binger, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1219.
- 10) K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- 11) D. Henneberg, H. Damen, W. Joppek und W. Schmöller, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- 12) R. Benn und G. Schroth, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- 13) R. J. Mynott, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- 14) G. Schomburg und F. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- 15) G. Schomburg und H. Kötter, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- 16) K. Utimoto, M. Tamma und K. Sisido, Tetrahedron Lett. **1973**, 1169.
- 17) T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnet und J. A. Ibers, J. Organomet. Chem. **65**, 253 (1974).
- 18) Y. Tatsuno, T. Yoshida und S. Otsura, Inorg. Synth. **19**, 220 (1979).
- 19) R. Martin, C. B. Chapleo, K. L. Svanholt und A. D. Dreiding, Helv. Chim. Acta **59**, 2724 (1976).

[130/83]