

Chem. Ber. 117, 1551 – 1560 (1984)

Reaktionen der Cyclopropene, VI¹⁾**Nickel(0)-katalysierte [2 + 1]-Cycloadditionen von 3,3-Diorganylcyclopropenen mit elektronenarmen Olefinen***Paul Binger**, *John McMeeking* und *Hannelore Schäfer*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 5. Juli 1983

Phosphanfreie Nickel(0)-Verbindungen katalysieren die [2 + 1]-Cycloaddition von 3,3-Diorganylcyclopropenen [3,3-Dimethyl- (**1a**), 3-Methyl-3-phenyl- (**1b**), 3,3-Diphenylcyclopropen (**1c**)] mit elektronenarmen Olefinen, wie Methylacrylat, Methylcrotonat, Dialkylfumaraten und Dialkylmaleaten zu den (2,2-Diorganylvinyl)cyclopropanen **3** und **6–8**, wobei die Konfiguration der Olefine weitgehend erhalten bleiben. Mit Maleaten verläuft auch die Cycloaddition stereoselektiv zu **7a, c**, während mit Methylacrylat ein *cis/trans*-Gemisch von **3a–c** entsteht.

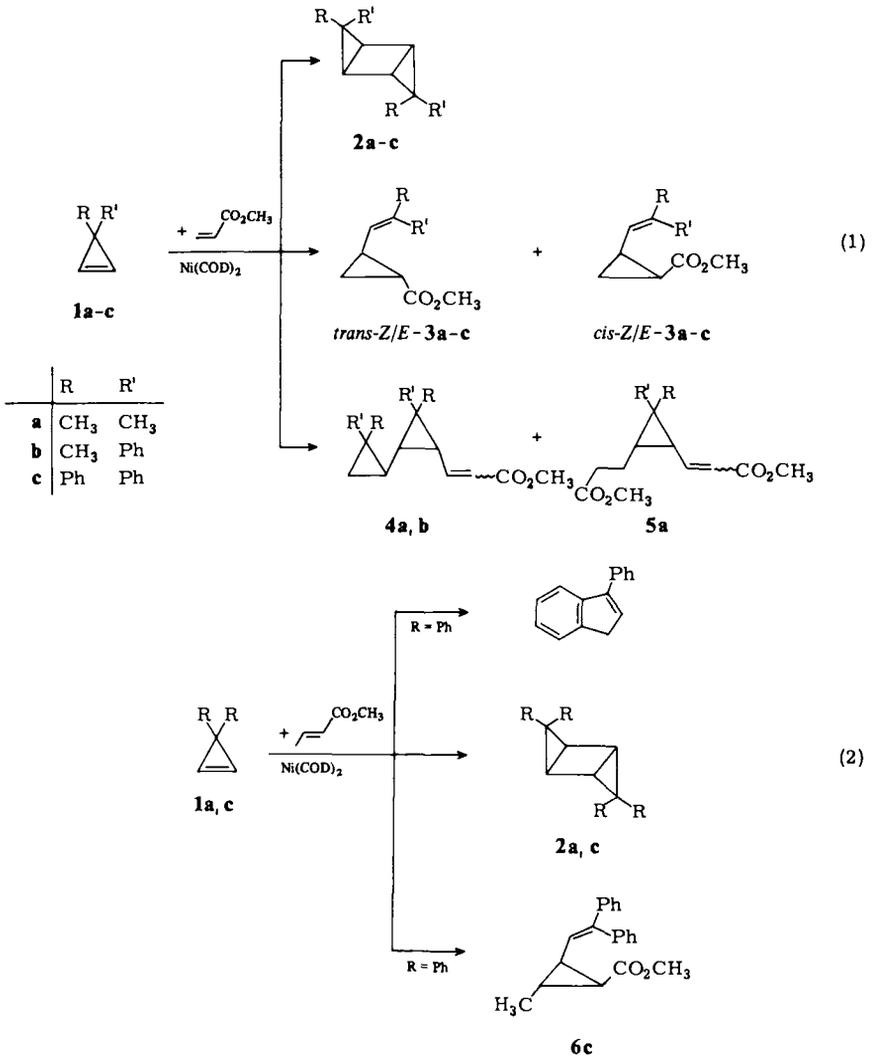
Reactions of Cyclopropenes, VI¹⁾**Nickel(0) Catalyzed [2 + 1]-Cycloadditions of 3,3-Diorganocyclopropenes with Electron-deficient Olefins**

[2 + 1]-Cycloadditions of 3,3-diorganocyclopropenes [3,3-dimethyl- (**1a**), 3-methyl-3-phenyl- (**1b**), 3,3-diphenylcyclopropene (**1c**)] with electron-deficient olefins, e. g. methyl acrylate, methyl crotonate, dialkyl fumarate, and dialkyl maleate, to give the (2,2-diorganylvinyl)cyclopropanes **3** and **6–8** are catalyzed by phosphane-free nickel(0) compounds. In the cycloadducts the configuration of the olefins is mainly retained; with dialkyl maleates also the cycloaddition to **7a, c** is stereoselective whereas with methyl acrylate a mixture of the *cis/trans* isomers is formed.

Vor einigen Jahren haben wir begonnen, das Verhalten von hochgespannten Olefinen, wie Cyclopropenen oder Methylencyclopropanen, gegenüber Übergangsmetall(0)-Verbindungen zu studieren und zur Synthese substituierter Cycloalkane zu nutzen²⁾. In der Reihe der Cyclopropene sind deren in 3-Stellung disubstituierte Vertreter für diese Untersuchungen besonders geeignet, weil sie thermisch weitgehend stabil sind³⁾ und Enreaktionen⁴⁾ die Metall(0)-Katalysen nicht verfälschen. Über deren Metall(0)-katalysierte Cyclooligomerisierungen^{1,5)} und Cooligomerisierungen mit CO⁶⁾ wurde bereits berichtet. Im folgenden diskutieren wir die früher in einer Kurzmittteilung⁷⁾ bekanntgegebenen Nickel(0)-katalysierten [2 + 1]-Cycloadditionen von 3,3-Diorganylcyclopropenen (**1**) mit elektronenarmen Olefinen zu (2,2-Diorganylvinyl)cyclopropanen, wobei im Gegensatz zu den genannten Oligomerisierungen^{1,5–7)} der Dreiring geöffnet wird. Die Reaktionsprodukte können, zumindest formal, von einer [(Diorganylvinyl)carben]-nickel-Zwischenstufe abgeleitet werden.

Phosphanfreie Nickel(0)-Verbindungen, wie Bis(1,5-cyclooctadien)nickel [Ni(COD)₂], katalysieren die Codimerisierung von 3,3-Diorganylcyclopropenen **1a–c** mit Methyl-

acrylaten oder mit 1,2-Ethylendicarbonsäure-dialkylestern zu den (2,2-Diorganylvinyl)cyclopropan-carbonsäure-alkylestern **3** und **6** bzw. zu den -dicarbonsäure-dialkylestern **7** und **8**.



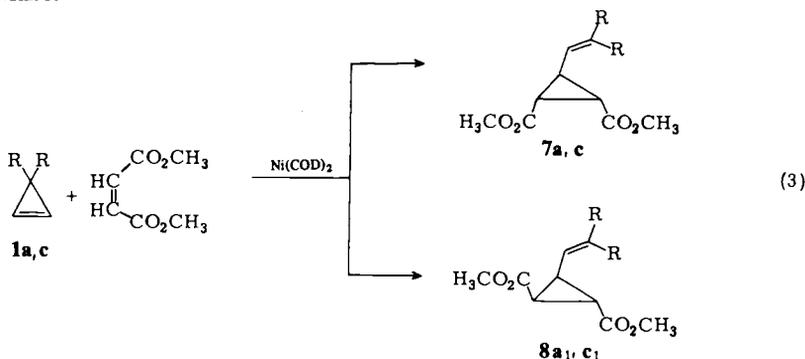
Mit Methylacrylat im Überschuß erhält man immer *cis/trans*-Gemische von **3**, wobei das *cis/trans*-Verhältnis in Abhängigkeit von den Resten R und R' von ca. 1 : 1 (R, R' = CH₃) über ca. 2 : 3 (R = CH₃, R' = Ph) auf ca. 1 : 9 (R, R' = Ph) fällt. Bei Verwendung von **1b** werden zusätzlich *Z/E*-Gemische wegen der ungleichen Reste an der Doppelbindung erhalten. In gleicher Reihenfolge steigen die Ausbeuten an **3** von 39% (*cis/trans-3a*) über 51% (*cis/trans-Z/E-3b*) nach 85% (*cis/trans-3c*). Nebenprodukte dieser Nickel(0)-katalysierten [2 + 1]-Cycloaddition sind vor allem die [2 + 2]-

Cycloaddukte **2a – c**, bei Verwendung von **1a** oder **b** auch Cooligomere aus zwei mol **1a** bzw. **1b** und einem mol Methylacrylat (**4a** oder **b**) bzw. aus einem mol **1a** und zwei mol Methylacrylat (**5a**).

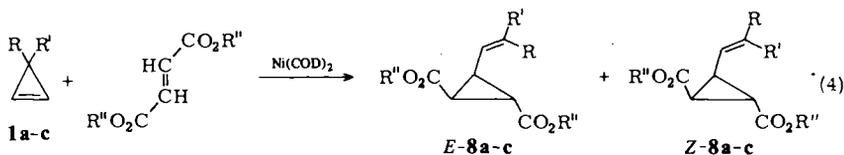
4a und **5a** sind Hauptprodukte bei der Cooligomerisierung von **1a** mit Methylacrylat an triorganylphosphan- bzw. triorganylphosphithaltigen Ni(0)-Katalysatoren⁸⁾.

Die Reaktion ist sehr empfindlich gegenüber Alkylsubstituenten in 3-Stellung des Methylacrylats. So findet z. B. in Anwesenheit von überschüssigem Methylcrotonat mit **1a** nur noch Cyclodimerisierung zu **2a** statt, mit **1c** beobachtet man Isomerisierung zu 3-Phenylinden (26%), Cyclodimerisierung zu **2c** (5%) und Codimerisierung zu **6c** (16% Ausbeute). Es ist deshalb verständlich, daß **1a** mit 2,2-Dimethylacrylat keine Ni(0)-katalysierte [2 + 1]-Cycloaddition zu Chrysanthemsäure-methylester eingeht.

Dagegen findet am Ni(0)-Katalysator zwischen überschüssigem Dimethylmaleat und **1a** bzw. **1c** eine stereospezifische [2 + 1]-Cycloaddition zu **7a** bzw. **7c** statt. In einem gewissen Umfang tritt während der Reaktion auch Isomerisierung von Dimethylmaleat zu Dimethylfumarat ein, so daß **8a₁** bzw. **8c₁** als Nebenprodukte dieser Cycloaddition beobachtet werden. Cyclodimerisierung zu **2a** bzw. **2c** erfolgt nur noch in untergeordnetem Maße.



a: R = CH₃: Ausb. **7a** + **8a₁** 60%; **7a** : **8a₁** = 97 : 3
c: R = Ph : Ausb. **7c** + **8c₁** 65%; **7c** : **8c₁** = 79 : 21



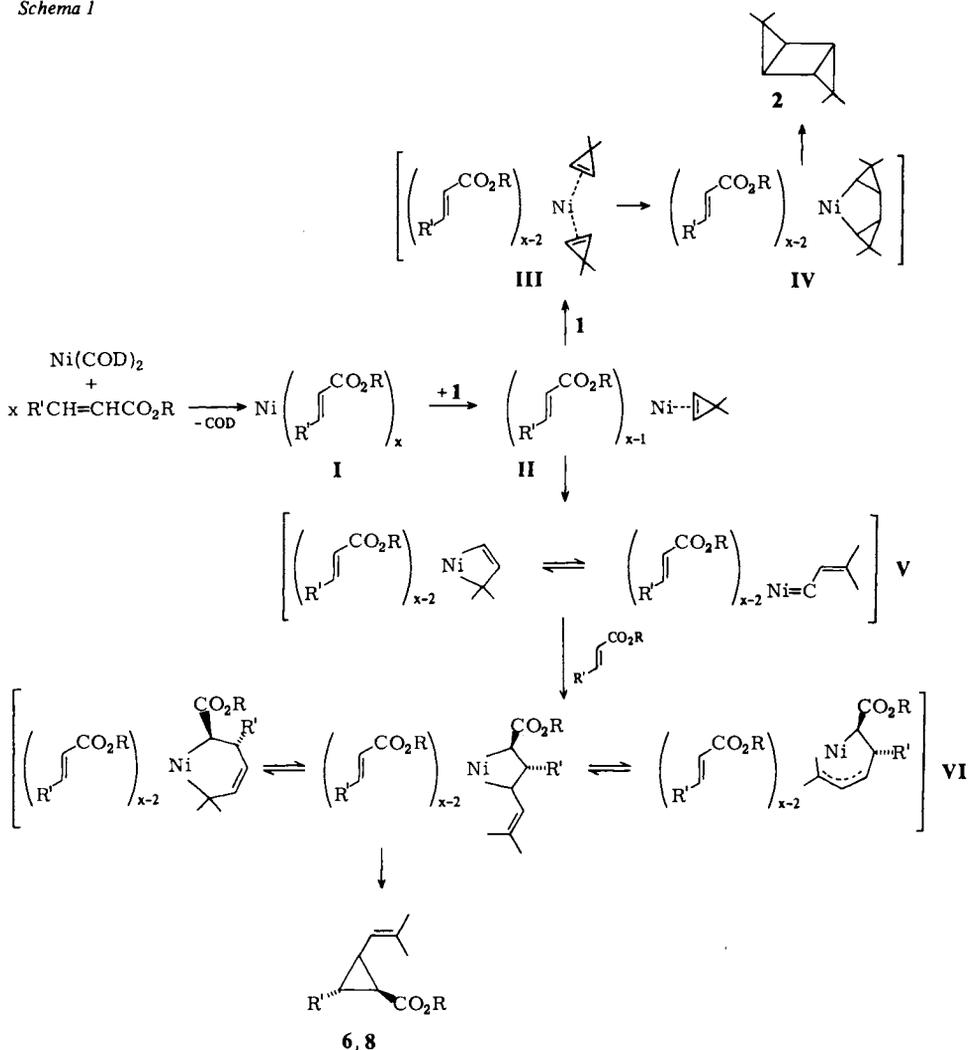
	R	R'	
a₁, a₂	CH ₃	CH ₃	a₁-c₁ : R'' = CH ₃
b₁, b₂	CH ₃	Ph	a₂-c₂ : R'' = C ₂ H ₅
c₁, c₂	Ph	Ph	

Einen sehr glatten Verlauf nehmen die Ni(0)-katalysierten Cycloadditionen von **1a – c** mit Dialkylfumaraten. So setzt sich z. B. Diethylfumarat mit **1a – c** zu 73% **8a₂**, 84% **8b₂** bzw. 87% **8c₂** um, wenn man das Fumarat im Überschuß einsetzt. Nur mit **1b**

werden die *Z/E*-Isomeren von **8b**₂ im Verhältnis 1:9 gebildet; andere Isomere von **8a–c** werden ebensowenig gefunden wie die Cyclodimeren **2a–c**. Allerdings ist zur Unterdrückung der Cyclodimerisierung ein bestimmter Mindestüberschuß von Diethylfumarat erforderlich, der bei **1a** und **b** größer als 3 sein muß.

Die nach den Gleichungen (1)–(4) dargestellten Vinylcyclopropancarbonsäureester **3**, **6**, **7** und **8** wurden spektroskopisch charakterisiert. Die Zuordnung der *cis/trans*- und *Z/E*-Isomeren erfolgte auf Grund der Lage und der Kopplungskonstanten der Dreiring- und olefinischen Protonen in den ¹H-NMR-Spektren. Bekannt war das ¹H-NMR-Spektrum von *trans-3a*⁹⁾.

Schema 1



Die Ni(0)-katalysierte Codimerisierung von **1** mit elektronenarmen Olefinen verläuft nach unseren Vorstellungen folgendermaßen: Der aktive Katalysator ist ein Nickelolefinkomplex **I** unbekannter Zusammensetzung, der mit **1** schnell unter Verdrängung von ein oder zwei mol des Olefins zu **II** oder **III** weiterreagiert. Aus **III** entstehen über Nickelacyclopentan-Derivate **IV** die Cyclodimeren **2**. Ist die Bildung von **III** aus **II** langsam, so tritt in Konkurrenz hierzu eine Dreiringöffnung zu Komplex **V** ein, der in zwei tautomeren Formen als Nickelacyclobuten-Derivat oder als Nickelavinylcarben-Komplex existieren kann. Einschlebung eines elektronenarmen Olefins in **V** führt über den Komplex **VI**, der in drei tautomeren Formen vorliegen kann, unter reduktiver Eliminierung zu den Vinylcarbonsäureestern **6** und **8**. Das Produktverhältnis **2**:**6**, **8** hängt vor allem von den Geschwindigkeiten der Reaktionen **II** → **III** und **II** → **V** ab; es kann durch die Verwendung von überschüssigem Olefin in Richtung **6**, **8** gelenkt werden. Von den in Schema 1 formulierten nickelorganischen Zwischenstufen sind **I** ($x = 2$)¹⁰ und zu **IV** analoge Komplexe mit α, α' -Bipyridyl¹¹) oder Trialkylphosphan¹²) als stabilisierende Liganden bekannt. Die Umlagerung von **II** nach **V** wurde bei der stöchiometrischen Reaktion von **1a** mit Nonacarbonyldieisen gefunden, wobei Tricarbonyl(dimethylvinylketen)eisen als Endprodukt entsteht¹³).

Der Reaktionsverlauf – **II** → **III** → **IV** zu **2** oder **II** → **V** → **VI** zu **6**, **8** – ist offensichtlich stark abhängig von der π -Komplexstabilität der eingesetzten elektronenarmen Olefine. Schwächer gebundene Olefine wie Methylacrylat oder Methylcrotonat erlauben die Komplexierung von ein oder zwei Molekülen **1** durch Verdrängung, wodurch die Bildung von **2** und **3** bzw. **6** ermöglicht wird. Mit den stärker gebundenen Olefinen Dialkylfumarat oder -maleat ist **II** stabiler als **III**, weswegen hier die Bildung von **7** und **8** stark bevorzugt ist. Schließlich entstehen mit Acrolein oder Acrylonitril die sehr stabilen und in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Bis(olefin)nickel(0)-Komplexe¹⁴), mit denen **1** unter den hier angewandten milden Bedingungen nicht reagiert. Bei höheren Temperaturen tritt hauptsächlich Polymerisation dieser aktivierten Olefine ein.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – IR¹⁵): Perkin-Elmer 297 und 521. – MS¹⁶): Varian CH-5 bei 70 eV. – ¹H-NMR¹⁷): Varian A-60 und Bruker WP 80 (innerer Standard TMS). – GC: analytisch¹⁸): Siemens 42 m MSE 54; 80–300°C (8°/min); H₂; FID und Varian 1400, 20 m OV₁; 80–300°C (8°/min); N₂; FID. – GC: präparativ¹⁹): modifiziertes Gerät der Firma Hupe und Busch, Karlsruhe, 4,5 m 20% SF 96 auf Chromosorb P, 8 mm; 180°C (160 ml/min N₂). – Elementaranalysen: Firma Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr. – Chemikalien: Acrylsäure-methylester, Maleinsäure-dimethylester, Fumar-säure-diethylester (BASF); *trans*-Crotonsäure-methylester (Merck-Schuchardt).

Nach Literaturvorschriften wurden hergestellt: 3,3-Dimethylcyclopropen (**1a**)²⁰); 3-Methyl-3-phenylcyclopropen (**1b**) und 3,3-Diphenylcyclopropen (**1c**) analog Lit.²⁰); Ni(COD)₂²¹) (COD = 1,5-Cyclooctadien).

Codimerisierungen von 3,3-Diorganylcyclopropenen mit elektronenarmen Olefinen

I. Mit Acrylsäure-methylester

1) *Darstellung von cis/trans-2-(2-Methyl-1-propenyl)cyclopropan-carbonsäure-methylester (3a)*: Zu der orangefarbenen Lösung von 0.43 g (1.56 mmol) Ni(COD)₂ und 16.5 g (192 mmol) Acrylsäure-methylester in 10 ml Toluol werden bei 20°C Badtemp. in 0.5 h 6.5 g (96 mmol) **1a** getropft. Da-

bei erwärmt sich die nunmehr dunkelrote Lösung auf maximal 28°C. Nach weiterem Rühren bei Raumtemp. wird fraktionierend destilliert: man erhält 21.6 g vom Sdp. bis 25°C/12 Torr mit (GC) 50.9% Acrylsäure-methylester, 38.8 % Toluol, 1.2% **2a** und 0.8% 1,5-COD, Rest (8.3%) eine Vielzahl unbekannter Verbindungen <1% und 6.1 g vom Sdp. 54–56°C/1 Torr mit (GC) 46% *cis*-**3a** und 48.2% *trans*-**3a** [5.7 g **3a** (39%)]; Rest (5.8%) eine Vielzahl unbekannter Verbindungen <1%. Anschließend gehen 2.2 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. bis 110°C/0.001 Torr über mit (GC) 21% *cis*-**4a**, 46.2% *trans*-**4a** [1.5 g (14%) **4a**], 5% *cis*-**5a** und 7.8% *trans*-**5a** [0.3 g (1.3%) **5a**]; Rest (20%) eine Vielzahl unbekannter Verbindungen; 2 g dunkelbrauner zäher Rückstand.

Charakterisierung der Produkte:

cis/trans-**4a** und **5a** wurden durch GC-Retentionszeitvergleich mit authentischem Material⁸⁾ identifiziert.

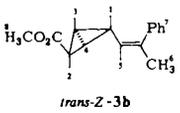
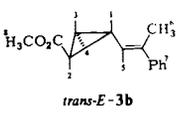
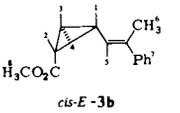
cis/trans-**3a**: Zusammensetzung (GC): 46% *cis*-**3a**, 48.2% *trans*-**3a**. – MS: gef. Molmasse 154. – IR: 1730 (C=O), 1635 cm⁻¹ (C=C).

C₉H₁₄O₂ (154.2) Ber. C 70.1 H 9.15 Gef. C 69.96 H 9.01

¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CCl₄) nach Auftrennung durch präp. GC: *cis*-**3a** (Reinheit nach GC 95%): δ = 5.08 (d, *J* = 7 Hz, 1H); 3.58 (s, 3H); [1.86 (s), 1.68 (s), 6H]; 1.1 (m, 4H). – *trans*-**3a**⁹⁾ (Reinheit nach GC 96%): δ = 4.42 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H); 3.52 (s, 3H); [1.63 (s), 1.56 (s), 6H]; 1.28 (m, 3H); 0.63 (m, 1H).

2) *cis/trans*-2-[(*Z/E*)-2-Phenyl-1-propenyl]cyclopropan-carbonsäure-methylester (**3b**): Analog 1) erhält man aus 17.2 g (200 mmol) Acrylsäure-methylester und 10.2 g (77 mmol) **1b** in Gegenwart von 0.5 g (1.8 mmol) Ni(COD)₂ 8.5 g (51%) **3b** mit (GC/MS) 31% *trans*-**Z-3b** (*M*⁺ = 216), 3% *cis*-**Z-3b** (*M*⁺ = *m/e* 216), 33% *cis*-**E-3b** (*M*⁺ = *m/e* = 216) und 33% *trans*-**E-3b** (*M*⁺ = *m/e* 216) vom Sdp. 78–83°C/0.001 Torr und 6.0 g blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 150–200°C/0.001 Torr, die neben vielen unbekannt Peaks 31% (GC/MS; 14.5%) einer Verbindung mit der Molmasse 346 enthält; 3.1 g zäher, dunkler Rückstand. ¹H-NMR der reinen Isomeren von **3b** nach Abtrennung durch präp. GC s. Tab. 1.

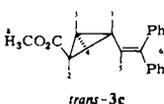
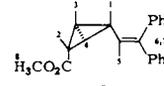
Tab. 1. ¹H-Chemische Verschiebungen (δ) und Kopplungskonstanten (Hz) der reinen Isomeren von **3b** (CDCl₃, 80 MHz)

	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H
 <p><i>trans</i>-Z-3b</p>	1.9 <i>J</i> ₁₅ = 9.5 <i>J</i> ₁₂ = 4 <i>J</i> ₁₃ = 8 <i>J</i> ₁₄ = 6	1.59 <i>J</i> ₂₁ = 4 <i>J</i> ₂₃ = 5 <i>J</i> ₂₄ = 8	1.29 <i>J</i> ₃₁ = 8 <i>J</i> ₃₂ = 5 <i>J</i> ₃₄ = -4	0.89 <i>J</i> ₄₁ = 6 <i>J</i> ₄₂ = 8 <i>J</i> ₃₄ = -4	4.86 <i>J</i> ₅₁ = 9.5 <i>J</i> ₅₆ = -1.5	1.97 <i>J</i> ₆₅ = -1.5	7.28 s	3.56 s
 <p><i>trans</i>-E-3b</p>	2.21 <i>J</i> ₁₅ = 9 <i>J</i> ₁₂ = 4 <i>J</i> ₁₃ = 8 <i>J</i> ₁₄ = 6	1.67 <i>J</i> ₂₁ = 4 <i>J</i> ₂₃ = 4 <i>J</i> ₂₄ = 8	1.45 <i>J</i> ₃₁ = 8 <i>J</i> ₃₂ = 4 <i>J</i> ₃₄ = -4	0.97 <i>J</i> ₄₁ = 6 <i>J</i> ₄₂ = 8 <i>J</i> ₄₃ = -4	5.14 <i>J</i> ₅₁ = 9 <i>J</i> ₅₆ = -1.5	2.09 <i>J</i> ₆₅ = -1.5	7.26 m	3.64 s
 <p><i>cis</i>-E-3b</p>	2.1 m	2.1 m	1.3 m	1.3 m	5.74 <i>J</i> ₅₁ = 9 <i>J</i> ₅₆ = -1.5	2.1 <i>J</i> ₆₅ = 1.5	7.3 m	3.62 s

3) *cis/trans*-2-(2,2-Diphenylvinyl)cyclopropancarbonsäure-methylester (**3c**): Analog 1) erhält man aus 34.4 g (400 mmol) Acrylsäure-methylester und 15.3 g (80 mmol) **1c** in Gegenwart von 0.32 g (1.2 mmol) Ni(COD)₂ 18.8 g (85%) **3c** mit (GC) 14% *cis*-**3c** und 86% *trans*-**3c** vom Sdp. 110–120°C/0.001 Torr; 1.6 g dunkler, zäher Rückstand. – MS: gef. Molmasse: 278. – IR: 1725 (C=O); 1625 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR s. Tab. 2.



Tab. 2. ¹H-Chemische Verschiebungen (δ) und Kopplungskonstanten (Hz) von *trans*- und *cis*-**3c** (CDCl₃, 80 MHz)

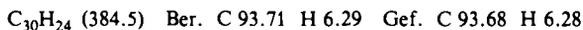
	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H
 <i>trans</i> - 3c	2.09 <i>J</i> ₁₂ = 4 <i>J</i> ₁₃ = 8.5 <i>J</i> ₁₄ = 6 <i>J</i> ₁₅ = 10	1.73 <i>J</i> ₂₁ = 4 <i>J</i> ₂₃ = 5 <i>J</i> ₂₄ = 8	1.39 <i>J</i> ₃₁ = 8.5 <i>J</i> ₃₂ = 5 <i>J</i> ₃₄ = -4	1.00 <i>J</i> ₄₁ = 6 <i>J</i> ₄₂ = 8 <i>J</i> ₄₃ = -4	5.39 <i>J</i> ₅₁ = 10	7.31 s	7.2 s	3.56 s
 <i>cis</i> - 3c		nicht erkennbar			6.12 <i>J</i> = 8	nicht erkennbar		3.63 s
	<i>trans</i> - 3c : <i>cis</i> - 3c (berechnet aus 5-H) = 87:13							

Anmerkung: Aus 11 g (127 mmol) Acrylsäure-methylester und 8.75 g (45.6 mmol) **1c** erhält man unter gleichen Bedingungen 2.4 g (27%) 3-Phenylinden und 8.0 g (63%) *cis/trans*-**3c**; die Identifizierung von 3-Phenylinden erfolgte über GC-Retentionszeitvergleich mit einer authentischen Probe²²).

II. Mit Crotonsäure-methylester

1) *Cyclodimerisierung von 3,3-Dimethylcyclopropen (1a) in Anwesenheit von Crotonsäure-methylester*: Zu einer orangefarbenen Lösung von 0.27 g (0.98 mmol) Ni(COD)₂ in 45.4 g (454 mmol) Crotonsäure-methylester werden bei 40°C 6.2 g (91 mmol) **1a** getropft. Nach weiteren 4 h Rühren werden 49 g bis 30°C/0.001 Torr flüchtige Bestandteile mit (GC) 7.4% **2a** [3.6 g (58%)]; 92.3% Crotonsäure-methylester und 0.3% 1,5-COD abgezogen; 2.0 g zäher, dunkler Rückstand.

2) *Reaktionen von 3,3-Diphenylcyclopropen (1c) in Anwesenheit von Crotonsäure-methylester*: Zu 0.5 g (1.8 mmol) Ni(COD)₂ in 28.7 g (287 mmol) Methylcrotonat werden bei 30–35°C in 1 h 11 g (57 mmol) **1c** getropft. Nach weiteren 3 h Rühren bei 40°C werden 26.5 g Methylcrotonat (GC) bei Raumtemp./0.001 Torr abgezogen. Anschließend destillieren 6.4 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. 90–100°C/0.001 Torr über mit (GC/MS) 11.1% **1c**; 44.7% 3-Phenylinden [*M*⁺ *m/e* = 192; 2.9 g (26%)] und 40.9% **6c** [*M*⁺ *m/e* = 292; 2.6 g (16%)]; Rest (3.9%) vier unbekannte Peaks. Aus 5.8 g rotbraunem glasartigem Rückstand wurden durch Extraktion mit Diethylether/Pentan (1:1) 0.6 g (5%) 3,3,6,6-Tetraphenyl-*trans*-tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan (**2c**) vom Schmp. 269°C gewonnen. – ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 7.4 (m, 10H); 7.0 (m, 10H); 1.95 (s, 4H).



3-Phenylinden wurde durch GC-Retentionszeitvergleich mit authentischem Material²²) identifiziert. – 2.4 g **6c** wurden durch fraktionierende Destillation in 92proz. Reinheit (GC) vom Sdp.

85 °C/0.001 Torr gewonnen. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.31 (m, 4H); 7.20 (m, 6H); 6.13 (d mit Feinaufspaltung, *J* = 8 Hz, 1H); 3.66 (s, 3H); 1.65 (m, 3H) und 1.05 (d, *J* = 5 Hz, 3H).

C₂₀H₂₀O₂ (292.4) Ber. C 82.16 H 6.8 Gef. C 81.96 H 6.77

III. Mit Maleinsäure-dimethylester

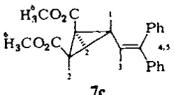
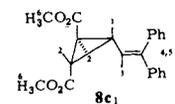
1) *t*-3-(2-Methyl-1-propenyl)-*r*-1,*c*-2-cyclopropandicarbonsäure-dimethylester (**7a**): Zu einer orangeroten Lösung von 0.60 g (2.2 mmol) Ni(COD)₂ in 74.4 g (517 mmol) Maleinsäure-dimethylester werden bei Raumtemp. in 15 min 8.8 g (130 mmol) **1a** getropft, wobei die Temp. auf maximal 36 °C steigt. Nach weiteren 2 h Rühren bei 40 °C wird destilliert. Nach 59.4 g vom Sdp. bis 49 °C/0.001 Torr mit (GC) 97% Maleinsäure-dimethylester, 1% 1,5-COD und 2% **2a** [ca. 1.2 g (13%)] erhält man 16.5 g (60%) farblose Flüssigkeit mit (GC) 97% **7a** und 3% **8a₁** vom Sdp. 63–65 °C/0.001 Torr; 2.0 g dunkelbrauner, zäher Rückstand. – MS: M⁺ *m/e* = 212. – IR: 1730 (C=O); 1645 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 4.64 (d mit Feinaufspaltung, *J* = 8 und 1 Hz); 3.63 (s, 6H); 2.62 (dt, *J* = 8 und 6 Hz, 1H); 1.94 (d, *J* = 6 Hz, 2H); [1.73 (d, *J* = 1 Hz); 1.65 (d, *J* = 1 Hz, 6H)].

C₁₁H₁₆O₄ (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60 Gef. C 62.32 H 7.55

2) *t*-3-(2,2-Diphenylvinyl)-*r*-1,*c*-2-cyclopropandicarbonsäure-dimethylester (**7c**): Analog 1) erhält man aus 14.6 g (101.6 mmol) Maleinsäure-dimethylester und 6.5 g (33.9 mmol) **1c** in Gegenwart von 0.36 g (1.3 mmol) Ni(COD)₂ nach 3 h bei 30–40 °C 7.9 g (65%) Gemisch von **7c** und **8c₁** vom Sdp. 150–160 °C/0.001 Torr mit (GC/MS) 19.9% **8c₁** (M⁺ *m/e* = 336) und 74.2% **7c** (M⁺ *m/e* = 336); Rest 1.3% **1c** (M⁺ *m/e* = 192) und 3% **2c** (M⁺ *m/e* = 384). – IR: 1734 cm⁻¹ (C=O); C=C nicht zuzuordnen. – ¹H-NMR: Tab. 3.

C₂₁H₂₀O₄ (336.4) Ber. C 74.98 H 5.99 Gef. C 74.62 H 5.89

Tab. 3. ¹H-Chemische Verschiebungen (δ) und Kopplungskonstanten (Hz) von **7c** und **8c₁** (CDCl₃, 80 MHz)

	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H
 7c	2.71 <i>J</i> ₁₂ = 6 <i>J</i> ₁₃ = 9	2.12 <i>J</i> ₂₁ = 6	5.43 <i>J</i> ₃₁ = 9	7.31 s	7.2 s	3.6 s
 8c₁	2.45 m 8c₁ : 7c = 20 : 80 (aus Signalen für 1-H)	2.45 m	6.05 m	7.31 s	7.2 s	3.67 s

IV) Mit Fumarsäure-dialkylester

1) *c*-3-(2-Methyl-1-propenyl)-*r*-1,*t*-2-cyclopropandicarbonsäure-dimethylester (**8a₁**): Zu einem Gemisch von 0.74 g (2.7 mmol) Ni(COD)₂ und 29.1 g (202 mmol) Fumarsäure-dimethylester in 75 ml Benzol (Ester ist größtenteils ungelöst) werden in 0.5 h 7.5 g (110 mmol) **1a** getropft. Die exotherme Reaktion wird durch Kühlen auf 40–50 °C gehalten. Sie ist nach ca. 1 h beendet. Man filtriert von 7.2 g Fumarsäure-dimethylester ab und wäscht diesen mit 25 ml Benzol (Schmp. 103–105 °C). Vom Filtrat werden 72 g 98proz. (GC) Benzol und dann 18.8 g Gemisch von Fumarsäure-dimethylester und **8a₁** vom Sdp. 40–70 °C/0.001 Torr abdestilliert; 3.2 g dunkler, zäher Rückstand. Durch Zugabe von 30 ml Hexan wird **8a₁** gelöst. Es wird von 5.0 g Fumarsäure-

dimethylester abfiltriert. Aus dem Filtrat erhält man nach Abdestillieren des Hexans 13.5 g 94proz. (GC) **8a₁** [11.9 g (50%)] vom Schmp. 27–28°C; Rest (GC) 1.8% Benzol und 3.1% Fumarsäure-dimethylester. – MS: M^+ m/e = 212. – IR (unverdünnt): 1725 (C=O); 1667 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 5.06 (m, 1H); [3.66 (s) u. 3.65 (s), 6H]; 2.4 (m, 3H); 1.68 (br s, 6H).

C₁₁H₁₆O₄ (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60 Gef. C 62.29 H 7.52

2) *c*-3-(2-Methyl-1-propenyl)-*r*-1,*t*-2-cyclopropandicarbonsäure-diethylester (**8a₂**): Zu einer roten Lösung von 1.15 g (4.2 mmol) Ni(COD)₂ in 59.8 g (347 mmol) Fumarsäure-diethylester werden in 1.5 h 6.4 g (94 mmol) **1a** getropft. Es setzt sofort eine heftige Reaktion ein. Durch Wasserbadkühlung wird die Innentemp. auf 35–40°C gehalten. Nach 1 h Rühren werden alle bis Sdp. 115°C/0.1 Torr flüchtigen Bestandteile abdestilliert; 2.1 g schwarzer, zäher Rückstand. Anschließend fraktionierende Destillation liefert nach 41.6 g 96proz. (GC) Fumarsäure-diethylester vom Sdp. bis 65°C/0.5 Torr 18.6 g 87.8proz. (GC) **8a₂** [16.3 g (72.5%)] vom Sdp. 62–65°C/0.001 Torr; Rest (GC): 7.6% Fumarsäure-diethylester und 4.6% 6 unbekannte Peaks. – MS: M^+ m/e = 240. – IR (unverdünnt): 1725 (C=O); 1670 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 5.06 (d mit Feinaufspaltung, J = 7 und 1 Hz, 1H); 4.12 (q, J = 7.5 Hz, 4H); 2.3 (m, 3H); 1.68 (m, 6H); [1.22 (t, J = 7.5 Hz), 1.21 (t, J = 7.5 Hz), 6H].

3) *c*-3-[(*Z/E*)-2-Phenyl-1-propenyl]-*r*-1,*t*-2-cyclopropandicarbonsäure-diethylester (*Z/E*-**8b**): Zu einer roten Lösung von 0.49 g (1.8 mmol) Ni(COD)₂ in 68.4 g (400 mmol) Fumarsäure-diethylester werden bei Raumtemp. in 1 h 10.3 g (80 mmol) **1b** getropft, wobei sich die Mischung auf maximal 40°C erwärmt. Nach weiteren 2 h Rühren bei 40°C erhält man durch fraktionierende Destillation 55.5 g überschüssigen Fumarsäure-diethylester vom Sdp. bis 30°C/0.001 Torr und 20.2 g (84%) **8b₂** vom Sdp. 100–110°C/0.001 Torr mit (GC) 10.5% *Z*-**8b** und 89.5% *E*-**8b**; 1.6 g zäher, dunkler Rückstand. – MS: M^+ m/e = 302. – IR: 1725 (C=O); 1640 cm^{-1} (w, C=C). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.3 (br s, 5H); 5.74 (d, J = 7.5 Hz, 1H); [4.12 (q, J = 7 Hz) und 4.08 (q, J = 7 Hz), 4H]; 2.5 (m, 3H); 2.06 (s, 3H); [1.20 (t, J = 7 Hz) und 1.16 (t, J = 7 Hz) 6H]. *E*-**8b**-Anteil im Spektrum nicht erkennbar.

C₁₈H₂₂O₄ (302.4) Ber. C 71.50 H 7.33 Gef. C 71.46 H 7.31

Anmerkung: Bei einem Molverhältnis Fumarsäure-diethylester: **1b** = 3:1 wurden unter sonst gleichen Bedingungen **8b** mit 79% Ausbeute und **2b** (*exo/endo*-Gemisch) mit 13% Ausbeute erhalten.

4) *c*-3-(2,2-Diphenylvinyl)-*r*-1,*t*-2-cyclopropandicarbonsäure-diethylester (**8c**): Analog 3) erhält man aus 17.2 g (100 mmol) Fumarsäure-diethylester und 6.4 g (33 mmol) **1c** in Anwesenheit von 0.25 g (ca. 0.9 mmol) Ni(COD)₂ nach 2 h bei 30–40°C 11.1 g 97.4proz. (GC) **8c₂** (87%); Rest: 2.6% **1c** vom Sdp. 160°C/0.001 Torr. – MS: M^+ m/e = 364. – IR: 1734 (C=O); 1680 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.25 (m, 10H); 6.08 (d mit Feinaufspaltung, J = 7 Hz, 1H); [4.15 (q) und 4.06 (q, J = 7 Hz), 4H]; 2.45 (m, 3H); [1.21 (t) und 1.17 (t, J = 7 Hz), 6H].

C₂₃H₂₄O₄ (364.4) Ber. C 75.80 H 6.64 Gef. C 75.73 H 6.61

¹⁾ V. Mitteil.: P. Binger und U. Schuchardt, Chem. Ber. **114**, 1649 (1981).

²⁾ P. Binger, M. Cetinkaya, M. J. Doyle, A. Germer und U. Schuchardt, Fundam. Res. Homogenous Catal. **3**, 271 (1979).

³⁾ G. L. Closs, Adv. Alicyclic Chem. **1**, 53 (1966).

⁴⁾ H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 597 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 556 (1969).

⁵⁾ P. Binger, J. McMeeking und U. Schuchardt, Chem. Ber. **113**, 2372 (1980).

- 6) ^{6a)} P. Binger und U. Schuchardt, *Angew. Chem.* **87**, 715 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 706 (1975). – ^{6b)} P. Binger und A. Brinkmann, *Chem. Ber.* **111**, 2689 (1978).
- 7) P. Binger und J. McMeeking, *Angew. Chem.* **86**, 518 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 466 (1974).
- 8) P. Binger und A. Brinkmann, Publikation in Vorbereitung.
- 9) C. D. Poulter, O. J. Muscio und R. J. Goodfellow, *J. Org. Chem.* **40**, 139 (1975).
- 10) ^{10a)} K. Blum, Dissertation, Univ. Bochum 1978. – ^{10b)} R. Salz, Dissertation, Univ. Bochum 1976.
- 11) P. Binger, M. J. Doyle, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1289 (1979).
- 12) P. Binger, H. M. Büch, R. Benn und R. Mynott, *Angew. Chem.* **94**, 66 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 62 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 153.
- 13) P. Binger, M. Cetinkaya und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **159**, 63 (1978).
- 14) P. W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 1, Academic Press, New York 1974.
- 15) K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 16) D. Henneberg, H. Damen, W. Joppek und W. Schmöller, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 17) R. Benn und G. Schroth, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 18) G. Schomburg und F. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 19) G. Schomburg und H. Kötter, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 20) P. Binger, *Synthesis* **1974**, 190.
- 21) B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **699**, 1 (1968).
- 22) W. E. Pasham und C. D. Wright, *J. Org. Chem.* **22**, 1573 (1957).

[228/83]