

Reaktionen der Cyclopropene, VIII¹⁾

Übergangsmetall-katalysierte Cycloadditionen mit 3,3-Dimethoxycyclopropen

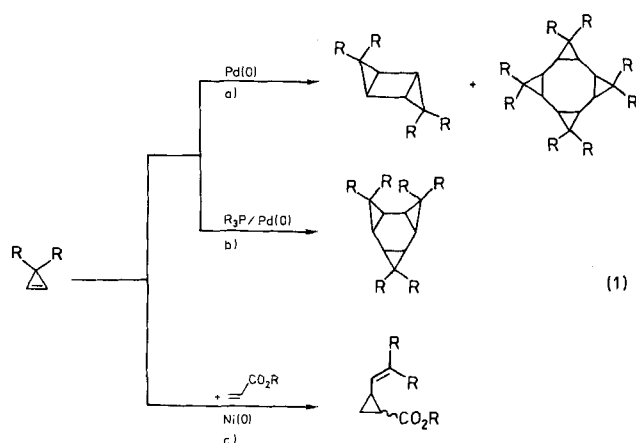
Paul Binger* und Bruno Biedenbach

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

Eingegangen am 7. November 1986

Übergangsmetall-katalysierte Cyclooligomerisierungen von 3,3-Dimethoxycyclopropen (**1**) zu **2**, **4** und **6** wie auch Cyclocodimerisierungen von **1** mit elektronenarmen Olefinen zu *cis/trans*-**7** (mit Methylacrylat) oder *trans*-**8** (mit Dialkylfumaraten oder Dialkylmaleaten) lassen sich unter milden Bedingungen durchführen. — Für die Cyclocodimerisierung zu **2** benötigt man phosphanfreie Palladium(0)-Katalysatoren, z. B. Bis(dibenzylideneacetone)Pd(0) [Pd(DBA)₂], während an phosphanhaltigen Pd(0)-Katalysatoren neben wenig **2** und dem Cyclotetrameren **6** vor allem das Cyclotrimere **4** entsteht. Dagegen gelingen die Cyclocodimerisierungen nur an phosphanfreien Nickel(0)-Katalysatoren, z. B. Bis(1,5-cyclooctadien)nickel [Ni(COD)₂]. — Das Cyclocodimere **2** ist thermolabil und lagert sich bei 110°C quantitativ in Chinontetramethylacetal (**3**) um.

Vor kurzem haben wir in einigen Mitteilungen²⁻⁴⁾ über Cyclooligomerisierungen von 3,3-Dialkylcyclopropenen an Pd(0)-Katalysatoren^{2,3)} sowie über Codimerisierungen der gleichen Cyclopropenderivate mit elektronenarmen Olefinen an Ni(0)-Katalysatoren⁴⁾ berichtet [Gl. (1)].



Nachdem Cyclopropenon-acetale relativ gut zugänglich sind⁵⁾, hat uns interessiert, wie sich diese thermisch labilere Verbindungskategorie^{5a)} gegenüber den obengenannten Typen von Übergangsmetallkatalysatoren verhält. Unser Hauptaugenmerk galt hierbei der Konkurrenz der Reaktionen der gespannten Doppelbindung gegenüber Ringöffnungen, da bekannt ist, daß Cyclopropenon-acetale mit elektronenarmen Olefinen schon in siedendem THF rein thermisch unter Dreiringöffnung [2 + 1]-⁶⁾ wie auch [3 + 2]-Cycloadditionen⁷⁾ zu Vinylcyclopropan- bzw. Cyclopenten-Derivaten eingehen können.

Reactions of Cyclopropenes, VIII¹⁾. — Transition Metal Catalyzed Cycloadditions of 3,3-Dimethoxycyclopropene

Transition metal catalyzed cyclooligomerisations of 3,3-dimethoxycyclopropene (**1**) yielding **2**, **4** and **6** as well as cyclocodimerisations of **1** with electron deficient olefins leading to *cis/trans*-**7** (with methyl acrylate) or *trans*-**8** (with dialkyl fumarate or dialkyl maleate) can be performed under mild conditions. — In order to achieve cyclocodimerisation yielding **2** phosphane-free palladium(0) catalysts are necessary, e.g. bis(dibenzylideneacetone)Pd(0) [Pd(DBA)₂], whereas with phosphane-containing Pd(0) catalysts the cyclotrimer **4** is the main product besides little **2** and the cyclotetramer **6**. On the other hand, phosphane-free Ni(0) compounds, such as bis(1,5-cyclooctadiene)nickel [Ni(COD)₂], are the best catalyst for the cyclocodimerisations. — The cyclocodimer **2** is thermolabile and can be rearranged into chinone tetramethyl acetal (**3**) by heating to 110°C.

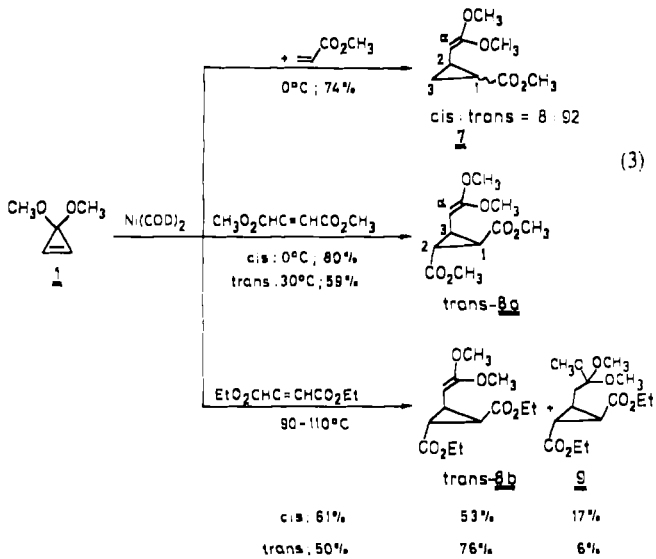
Im folgenden wird am Beispiel des 3,3-Dimethoxycyclopropens (**1**)⁵⁾ das Verhalten von Cyclopropenon-acetalen gegenüber Ni(0)- und Pd(0)-Katalysatoren aufgezeigt.

Cyclooligomerisierungen an Palladium(0)-Katalysatoren

In Gegenwart katalytischer Mengen einer phosphanfreien Pd(0)-Verbindung, z. B. Pd(DBA)₂, wird 3,3-Dimethoxycyclopropen (**1**) glatt cyclocodimerisiert. Nach 2 Stunden bei 20°C kann 3,3,6,6-Tetramethoxy-*trans*-tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan (**2**) in 74proz. Ausbeute gewonnen werden [Gl. (2a)]. Cyclotetramere, wie sie bei den entsprechenden Reaktionen mit 3,3-Dialkylcyclopropenen auftreten^{3,4)} [Gl. (1a)], werden nicht gebildet. Ungleich unselektiver verlaufen die Cyclooligomerisierungen von **1** an triphenylphosphanhaltigen Pd(0)-Katalysatoren (Pd:PPh₃ im molaren Verhältnis 1:1). Zwar hat sich auch hier **1** nach ca. 2 Stunden bei Raumtemperatur quantitativ umgesetzt, jedoch lassen sich aus der Reaktionsmischung durch Kugelrohrdestillation Cyclooligomere nur in ca. 33proz. Ausbeute gewinnen. Diese setzen sich aus dem Cyclocodimeren **2**, einem Cyclotrimeren **4** als Hauptprodukt und dem *anti-syn-anti*-Isomeren **6** eines Octamethoxy-pentacyclo[9.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodecans zusammen [Gl. (2b)]. **4** ist kein Homobenzolderivat, das z. B. aus 3,3-Dimethylcyclopropen am gleichen Katalysator in über 90proz. Ausbeute entsteht [Gl. (1b)], sondern 5-(2,2-Dimethoxyvinyl)-3,3,7,7-tetramethoxytricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan (**4**), das formal aus zwei Cyclopropen-Einheiten und einer Dimethoxyvinylcarben-Einheit entsteht; es ist extrem hydro-

Orthoester **9** und eine Vielzahl weiterer unbekannter Verbindungen enthält.

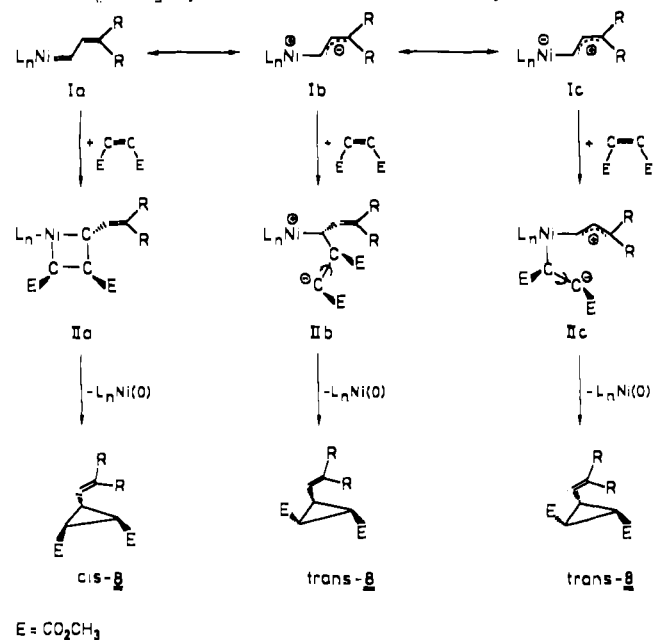
9 entsteht durch formale Addition von Methanol an **8b**. Über die Herkunft des Methanols können allerdings z. Z. noch keine Angaben gemacht werden.



Die beobachteten Unterschiede in der Stereoselektivität Ni(0)-katalysierter [2 + 1]-Cycloadditionen zwischen 3,3-disubstituierten Cyclopropenen und elektronenarmen Olefinen bedürfen einer Diskussion. Geht man davon aus, daß Nickelcarben-Komplexe, wie **I** (siehe Schema 2), eine zentrale Rolle als Intermediate einnehmen, so könnte die Stereoselektivität der Gesamtreaktion davon bestimmt werden, welches der drei denkbaren Resonanzhybride **Ia**–**c** am Grundzustand von **I** den größten Anteil hat. Dies ist sicherlich auch von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten **R** abhängig.

So könnte durch **R** = Methyl **Ia** größeres Gewicht bekommen, während bei **R** = Phenyl oder Methoxyl die polaren Strukturen

Schema 2. Stereochemischer Verlauf der Ni(0)-katalysierten [2 + 1]-Cycloaddition von **1** mit Dimethylmaleat



Ib oder **Ic** eine größere Bedeutung erlangen würden. Entsprechend kann die Reaktion mit elektronenarmen Olefinen (im Schema 2 Dialkylmaleat) stereoselektiv im Sinn einer *cis*-1,2-Addition (**Ia** → **Ila**) oder nach Art einer Michael-Addition durch nucleophilen Angriff an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung erfolgen.

Stereoselektive Additionen von Metallcarbenen an Alkene sind z. B. beim Titan („Tebbe-Reagenz“) gefunden worden¹⁰, mit elektrophilen Carbenen (inverse Metall-Ylide) verläuft diese Addition. z. B. mit Diethylmaleat, in Abhängigkeit vom Metall mehr oder weniger stereoselektiv¹¹. Bekannt ist auch, daß die Übertragung des Carben-Bruchstücks von Schwefel-Yliden auf Alkene nicht stereoselektiv erfolgt¹².

Bei dem Nickelacyclobutanderivat **Ila** ist die Struktur fixiert und auch die abschließende reduktive Eliminierung zum Vinylcyclopropanderivat verläuft unter Erhalt der Stereochemie¹¹. Analog verhält sich offenbar auch ein Nickelallylcarben gegenüber Dimethylmaleat¹³. Dagegen können aus **Ib** und **Ic** zwitterionische Zwischenprodukte, wie **Iib** und **Iic** entstehen, die eine freie Drehbarkeit der $\text{RO}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$ -Achse erlauben. Dadurch kann bei der $\text{C}-\text{C}$ -Verknüpfung zum Vinylcyclopropan das thermodynamisch begünstigte *trans*-Derivat gebildet werden. Diese Möglichkeit wird bei den Codimerisierungen mit Dialkylmaleaten bei **R** = Phenyl zu 21%⁴, bei **R** = OCH_3 jedoch zu über 90% genutzt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – MS¹⁴: Varian CH-5 bei 70 eV; Finnigan MAT 8200 (DCI/CI-Messungen). – ¹H-NMR¹⁵: Bruker WP 80 FT, AM 200 FT und WM 400 (interner Standard TMS). – ¹³C-NMR¹⁶: Bruker WM 300 (interner Standard C_6D_6). – GC¹⁷: Bekker Packard 417 und 427; Siemens Sichomat 1 und Varian 3700; weitere Einzelheiten siehe Versuch. – Elementaranalysen: Firma Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr. – Chemikalien: Methylacrylat, Triphenylphosphan (BASF); Dimethyl-, Diethylfumarat (Merck-Schuchardt), Triisopropylphosphan (Strem Chemicals); Florisil (100–200 mesh) (Aldrich Chemical Company).

Nach Literaturvorschriften wurden hergestellt: 3,3-Dimethoxycyclopropen (**1**)^{5b}; Ni(COD)₂¹⁸ (COD = 1,5-Cyclooctadien), Pd(DBA)₂¹⁹ (DBA = Dibenzylidenaceton).

Cyclooligomerisierung von 3,3-Dimethoxycyclopropen (**1**) an Palladium(0)-Katalysatoren

Darstellung von 3,3,6,6-Tetramethoxy-*trans*-tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]-hexan (**2**): Zu 0.1 g (0.17 mmol) Pd(DBA)₂ in 30 ml Toluol wird bei 0°C in 0.5 h eine Lösung von 0.52 g (5.2 mmol) **1** in 10 ml Toluol getropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird Toluol abdestilliert. Aus dem Rückstand wird bei 60–70°C, 0.1 Torr 0.38 g (74%) reines **2** vom Schmp. 83°C absublimiert. – MS: *m/z* (%) = kein M⁺; 185 (*m* – 15, 100); 169 (71); 154 (42); 125 (46); 111 (57); 95 (45); 79 (13); 59 (29); 41 (17). – ¹H-NMR (200 MHz, C_6D_6): δ = 1.89 (s, 4H, C–H-Cyclobutan); 3.37 (s, 6H, OCH_3); 3.45 (s, 6H, OCH_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (200.2) Ber. C 59.98 H 8.05
Gef. C 59.72 H 7.98

Thermische Isomerisierung von **2**: Eine Lösung von 0.25 g (1.3 mmol) **2** in 10 ml Toluol wird 11 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels ergibt eine Kugelrohrdestillation (Sdp. 80–90°C/0.1 Torr) 0.23 g (92%) 97.6proz. (GC) **3** vom Schmp. 43°C (Lit.⁸) 42.5°C; Rest (GC): 2.4% **2**. – MS: *m/z* (%) = 200 (M⁺, 2); 169 (100); 139 (14); 138 (56); 123 (39); 95 (16). – ¹H-NMR: Übereinstimmend mit Lit.⁸.

Darstellung von 3,3,7,7-Tetramethoxy-*trans*-tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]-heptan-5-essigsäure-methylester (**5**) und 3,3,6,6,9,9,12,12-Octa-

methoxy-anti,syn,anti-pentacyclo[9.1.0.0^{2,4}.0^{3,7}.0^{8,10}]dodecan (**6**): Zu einer Lösung von 0.40 g (0.69 mmol) Pd(DBA)₂ und 0.23 g (0.84 mmol) Triphenylphosphan in 40 ml Toluol werden bei Raumtemp. 1.84 g (18.4 mmol) -78°C-kaltes **1** innerhalb ca. 0.5 h getropft. Nach weiterem 2stdg. Rühren ist kein **1** mehr nachweisbar (GC). Durch zweimalige Chromatographie über eine 10-cm-Florisilsäule wird der Katalysator abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 0.5 Torr wird der Rückstand kugelrohrdestilliert: a) 70 mg vom Sdp. 60–95°C/0.001 Torr (erstarrt in der Vorlage) mit (GC/MS) 66.3% **2** [46 mg (22.5%); M⁺ = 200], 22.9% unbekannte Verbindung (M⁺ = 172); 6.5% vermutlich **4** (M⁺ = 300) und 2.6% **5** (kein M⁺).

b) 540 mg viskose Flüssigkeit vom Sdp. 95–180°C/0.001 Torr mit (GC) 55.2% **5**; 22.7% **4** [**4** + **5** 430 mg (23%)]; 9.9% **6**; 4.8% DBA und 1.4% Triphenylphosphanoxid; Rest (11%) ca. 10 unbekannte Peaks.

c) 340 mg vom Sdp. 180–240°C/0.001 Torr (erstarrt in der Vorlage) mit (GC) 1.1% **5**; 1.1% **4**; 28.5% **6** [0.11 g (6%)]; 57.6% DBA und 8.5% Triphenylphosphanoxid.

Aus Fraktion b) kann durch erneute Kugelrohrdestillation 21 mg 88.6proz. **5** vom Sdp. 100–110°C/0.001 Torr erhalten werden; Rest (GC) 3.7% **6** und ca. 10 unbekannte Peaks unter 1%.

Aus Fraktion c) wird durch Umkristallisieren aus 3 ml Diethylether 0.1 g 96proz. **6** vom Schmp. 169°C erhalten; Rest (GC) 3.5% DBA.

Charakterisierung von **5** und **6**

5: MS: *m/z* (%) = kein M⁺; 271 (100); 211 (65); 194 (69); 151 (46); 105 (32); 59 (53). Molekülmasse (CI-Messung): 304 (M + NH₄)⁺ und 285 (M – H). – ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.24 (dd, J_{1,6} = 7.5 Hz, J_{5,6} = 1.2 Hz; 6-H), 1.56 (dd, J_{4,5} = 6.0 Hz; 4-H), 1.67 (d, J_{1,2} = 0 Hz; 1-H), 1.72 (dd, J_{2,4} = 7.5 Hz; 2-H), 2.60 (dd; α-H'), 2.72 (dd, J_{2,α'} = -16 Hz; α-H), 3.05 (m, J_{5,α'} = 7.7 Hz, J_{5,α'} = 8.1 Hz; 5-H), 3.09, 3.14, 3.21, 3.31, 3.34 (s; 5 OCH₃).

6: MS: *m/z* (%) = kein M⁺; 385 (1.1); 237 (1.4); 187 (4.9); 159 (2.8); 105 (100). Molekülmasse (DCI-Messung): 418 (M + NH₄)⁺. – ¹H-NMR (200 MHz): δ = 1.29 (s, 8H); 3.25 (s, 12H); 3.35 (s, 12H).

Cyclocodimerisierungen von 3,3-Dimethoxycyclopropen (**1**) mit elektronenarmen Olefinen an Nickel(0)-Katalysatoren

Mit Methylacrylat; Darstellung von *cis/trans*-2-(2,2-Dimethoxyvinyl)-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (*cis/trans*-**7**): Zu 0.15 g (0.54 mmol) Ni(COD)₂ in 30 ml (28.7 g; 330 mmol) Methylacrylat werden bei 0°C 0.83 g (8.3 mmol) **1**, gelöst in 2 ml Diethylether, getropft, wobei sich die dunkelrote Lösung zeitweise auf +10°C erwärmt. Nach 30 min Rühren bei 0°C ist die Reaktion beendet (GC-Kontrolle). Nach Abziehen des Ether/Methylacrylat-Gemisches bei 25°C/0.1 Torr erhält man durch Kugelrohrdestillation 1.2 g 94.8proz. **7** [1.14 g (74%)] vom Sdp. 180°C/0.1 Torr der Zusammensetzung (GC): 86.8% *trans*-**7** und 8% *cis*-**7**; Rest (5.2%) verschiedene Verunreinigungen <1%. – MS: *m/z* (%) = 186 (M⁺, 22); 154 (15); 127 (100); 111 (13); 95 (33); 81 (28); 59 (24); 41 (14). – ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): *trans*-**7**: δ = 0.67 (dd, J_{3,3'} = -4.0 Hz, J_{1,3} = 8.1 Hz; 3-H); 1.45 (d, J_{1,3'} = 5.0 Hz; 3'-H), 1.54 (s; 1-H), 2.44 (ddd, J_{2,3} = 6.4 Hz, J_{2,3'} = 8.9 Hz, J_{1,2} = 4.0 Hz; 2-H), 2.98 (d, J_{2,α} = 8.1 Hz; α-H), 3.00, 3.30, 3.38 (s; 3 OCH₃). *cis*-**7**: δ = 0.88 (d, J_{1,3'} = 7.8 Hz; 3'-H), 1.14 (dd, J_{3,3'} = -4.3 Hz, J_{1,3} = 5.6 Hz; 3-H), 1.76 (s; 1-H), 2.19 (ddd, J_{2,3} = 7.3 Hz, J_{2,3'} = 9.0 Hz, J_{1,2} = 8.7 Hz; 2-H), 3.12, 3.37, 3.38 (s; 3 OCH₃), 3.87 (d, J_{2,α} = 9.0 Hz; α-H).

C₉H₁₄O₄ (186.2) Ber. C 58.05 H 7.57
Gef. C 57.94 H 7.52

Mit Dialkylfumaraten oder Dialkylmaleaten; Darstellung von *c*-3-(2,2-Dimethoxyvinyl)-*r*-1,1,2-cyclopropandicarbonsäure-dimethylester (*trans*-**8a**): Zu einer Lösung von 0.16 g (0.58 mmol) Ni(COD)₂ in 30 ml (34.5 g, 240 mmol) Dimethylmaleat werden bei 0°C 0.95 g (9.5 mmol) **1**, gelöst in 5 ml Diethylether, getropft und weitere 2 h bei 0°C gerührt. Anschließend wird überschüssiges Dimethylmaleat bei 85°C/0.1 Torr abdestilliert. Aus dem öligen Rückstand werden durch Kugelrohrdestillation 2.12 g 87.4proz. *trans*-**8a** [GC; 1.85 g (80%)] vom Sdp. 220–240°C/0.1 Torr gewonnen; Rest (12.6%) ca. 7 unbekannte Verbindungen.

Zur Darstellung von *trans*-**8a** aus Dimethylfumarat werden 0.12 g (0.43 mmol) Ni(COD)₂ und 2.40 g (16.7 mmol) des Diesters in 30 ml Toluol bei Raumtemp. mit 0.92 g (9.2 mmol) **1** versetzt (Temperaturerhöhung auf 30°C). Nach 2 h Reaktionszeit kann durch Kugelrohrdestillation 1.55 g 84.6proz. *trans*-**8a** [GC; 1.31 g (59%)] verunreinigt mit 15.4% ca. 8 unbekanntem Verbindungen, gewonnen werden. – MS (GC/MS): *m/z* (%) = 244 (M⁺, 68.1); 212 (65); 185 (100); 125 (14); 111 (22); 59 (17). – ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 2.50 (dd; 1-H), 2.67 (dd, J_{1,2} = 4.7 Hz; 2-H), 3.05, 3.26, 3.27, 3.30 (s; 4 OCH₃), 3.07 (ddd, J_{2,3} = 9.5 Hz, J_{1,3} = 5.9 Hz; 3-H), 3.82 (d, J_{3,α} = 9 Hz; α-H).

Darstellung von *c*-3-(2,2-Dimethoxyvinyl)-*r*-1,1,2-cyclopropandicarbonsäure-diethylester (*trans*-**8b**): 0.1 g (0.36 mmol) Ni(COD)₂, gelöst in 21.4 g (124 mmol) Diethylmaleat, werden auf 100°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur unter Rühren 0.83 g (8.3 mmol) **1** zugegeben. Nach 2 h Reaktionszeit erhält man durch Destillation 20.8 g überschüssiges Diethylmaleat und 1.32 g farbloses Öl vom Sdp. 220–240°C/0.01 Torr und der Zusammensetzung (GC): 53.1% *trans*-**8b** [0.7 g (35%)]; 16.8% **9** [0.22 g (ca. 10%)]; Rest (30.1%): Vielzahl unbekannter Verbindungen.

Analog erhält man aus 26.3 g (153 mmol) Diethylfumarat und 1.24 g (12.4 mmol) **1** nach 0.5 h bei 100°C 1.66 g farbloses Öl vom Sdp. 220–240°C/0.01 Torr und der Zusammensetzung (GC): 76.2% *trans*-**8b** [1.27 g (38%)]; 6% **9** [0.1 g (ca. 3%)]; Rest (17.8%): Vielzahl unbekannter Verbindungen.

Charakterisierung der Produkte

trans-**8b**: MS (aus GC/MS): *m/z* (%) = 272 (M⁺, 55); 240 (41); 226 (63); 199 (100); 111 (22); 29 (38). – ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 0.96–0.99 (m; 6H), 2.49 (dd, J = 5.8, 4.7 Hz; 1H), 2.75 (dd, J = 9.5, 4.7 Hz; 1H), 3.04 (ddd, J = 9.5, 9.0, 5.8 Hz; 1H), 3.08 (s; 3H), 3.28 (s; 3H), 3.90 (d, J = 9 Hz; 1H), 3.95–4.03 (m; 4H).

9: MS (aus GC/MS): *m/z* (%) = kein M⁺; 273 (49); 240 (36); 227 (68); 199 (64); 111 (20); 105 (100); 59 (18); 31 (22); Molekülmasse (DCI-Messung): 322 (M + NH₄)⁺.

CAS-Registry-Nummern

1: 23529-83-1 / 2: 106622-78-0 / 3: 15791-03-4 / 4: 106543-39-9 / 5: 106543-40-2 / 6: 106543-41-3 / 7 (*cis*): 106543-42-4 / 7 (*trans*): 106543-43-5 / **8a** (*trans*): 106543-44-6 / **8b** (*trans*): 106543-45-7 / 9: 106543-46-8 / Pd(DBA)₂: 32005-36-0 / Ph₃P: 603-35-0 / Ni(COD)₂: 1295-35-8 / H₂C=CHCO₂CH₃: 96-33-3 / CH₃O₂CHC=CHCO₂CH₃ (*cis*): 624-48-6 / CH₃O₂CHC=CHCO₂CH₃ (*trans*): 624-49-7 / EtO₂CHC=CHCO₂Et (*cis*): 141-05-9 / EtO₂CHC=CHCO₂Et (*trans*): 623-91-6

¹⁾ VII. Mitteilung: P. Binger, A. Brinkmann, P. Wedemann, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3089.

²⁾ P. Binger, J. McMeeking, U. Schuchardt, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2372.

³⁾ P. Binger, U. Schuchardt, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3313.

- ⁴⁾ P. Binger, J. McMeeking, H. Schäfer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1551.
- ⁵⁾ ^{5a)} K. B. Baucom, G. B. Butler, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 1730. —
^{5b)} C. R. Johnson, *Org. Synth.* **57** (1977) 41. — ^{5c)} G. A. Cook, G. B. Butler, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **22** (1985) 483.
- ⁶⁾ D. L. Boger, C. E. Brotherton, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5611.
- ⁷⁾ D. L. Boger, C. E. Brotherton, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 805.
- ⁸⁾ ^{8a)} B. Belleau, N. L. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2525. — ^{8b)} P. Margaretha, P. Tissot, *Org. Synth.* **57** (1977) 92.
- ⁹⁾ P. Binger, A. Brinkmann, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2689.
- ¹⁰⁾ T. R. Howard, J. B. Lee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6877.
- ¹¹⁾ K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1356.
- ¹²⁾ ^{12a)} W. E. Truce, V. V. Badinger, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 3277. —
^{12b)} C. R. Johnson, C. W. Schroeck, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 5303.
- ¹³⁾ H. Takaya, T. Suzuki, Y. Kumagai, M. Hasoya, K. Kawauchi, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 2854.
- ¹⁴⁾ D. Henneberg, H. Damen, W. Joppek, W. Schmöller, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- ¹⁵⁾ R. Benn, G. Schroth, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- ¹⁶⁾ R. Mynott, B. Gabor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- ¹⁷⁾ G. Schomburg, F. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- ¹⁸⁾ B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **699** (1968) 1.
- ¹⁹⁾ T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ischii, J. J. Bonnet, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **65** (1974) 253.

[285/86]