

Chemie der Methylencyclopropane, IX<sup>1)</sup>**Methylencyclopentane durch Metall-katalysierte [3 + 2]-Cycloaddition von 1-Methylen-2-(trimethylsilyl)cyclopropan mit elektronenarmen Olefinen**

Paul Binger\*, Ethan Sternberg und Ute Wittig

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

Eingegangen am 20. Mai 1987

Aus 1-Methylen-2-(trimethylsilyl)cyclopropan (**1**) und elektronenarmen Olefinen lassen sich an Triisopropylphosphan-haltigen Palladium(0)-Katalysatoren regioselektiv die monocyclischen [(Trimethylsilyl)methylen]cyclopentane **2a–c** sowie auch einige bicyclische Derivate wie **4a** und **4c** in guten Ausbeuten darstellen. Da die Trimethylsilylgruppe leicht durch Protolyse mit Trifluoressigsäure abgespalten werden kann, ist **1** als ein Syntheseäquivalent für Methylencyclopropan anzusehen.

Der Cyclopentanring ist das Grundgerüst einer mittlerweile nahezu unübersehbaren Zahl von Naturstoffen. Zu seiner Synthese ist besonders das Konzept der [3 + 2]-Cycloaddition sehr attraktiv. Als Synthone für den C<sub>5</sub>-Baustein derartiger Cycloadditionen bietet sich vor allem „Trimethylenmethan“ an, da es Metall-katalysiert aus verschiedenen Ausgangsmaterialien, wie z. B. Methylencyclopropan und seinen Derivaten oder aus [2-(Acetoxymethyl)allyl]-trimethylsilan, gut zugänglich ist<sup>2,3</sup>. So gelingen [3 + 2]-Cycloadditionen zwischen Methylencyclopropan und elektronenarmen Olefinen in Gegenwart eines Triorganylphosphan-haltigen Pd(0)-Katalysators<sup>4</sup>. Diese Codimerisierungen verlaufen einheitlich unter Öffnung der distalen Dreiringbindung und ergeben somit regioselektiv 3-monosubstituierte oder 3,4-disubstituierte 1-Methylencyclopentane. Analoge Cycloadditionen können auch an Triphenylphosphan- bzw. Triorganylphosphit-haltigen Ni(0)-Katalysatoren durchgeführt werden, wenn als elektronenarme Olefine 1,2-Ethylendicarbonsäureester oder deren Derivate eingesetzt werden<sup>5</sup>.

All diese Reaktionen benötigen Temperaturen von 80–140°C, müssen also in Druckgefäßen durchgeführt werden. Dies hat zur Folge, daß die Umsetzungen oftmals schwer kontrollierbar sind und daher z. T. keine brauchbaren Ergebnisse liefern. Durch laufende Druck- und Temperaturkontrolle sowie Zupumpen der Reaktanden in einem auf Reaktionstemperatur gehaltenen Autoklaven können die Schwierigkeiten überwunden werden, z. B. gelingt die Pd(0)-katalysierte Codimerisierung von Methylencyclopropan und 2-Cyclopenten-1-on nur auf diese Weise<sup>3</sup>. Damit ist jedoch ein relativ hoher apparativer Aufwand verbunden.

Diese Schwierigkeiten können durch Verwendung von (Diphenylmethylen)cyclopropan<sup>3,6</sup> oder mit Einschränkungen auch von Isopropylidencyclopropan<sup>3</sup> anstelle des Grundkörpers überwunden werden. Hierbei erhält man jedoch an der Doppelbindung disubstituierte Methylencyclopentane, was oftmals nicht wünschenswert ist.

Mit 1-Methylen-2-(trimethylsilyl)cyclopropan (**1**) haben wir jetzt ein leicht darstellbares Reagenz gefunden<sup>7</sup>, das es

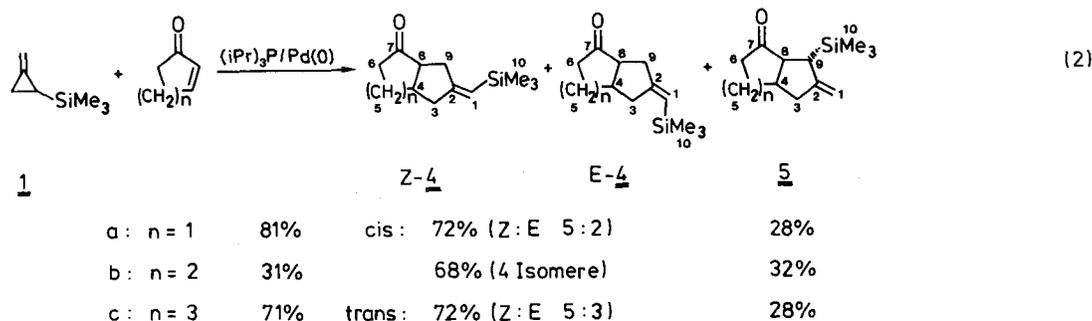
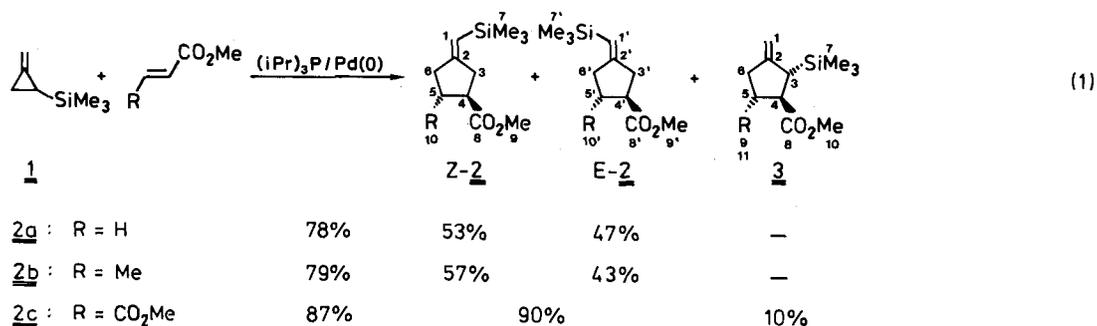
**Methylenecyclopropanes IX<sup>1)</sup>. — Methylenecyclopentanes by Metal-Catalyzed [3 + 2] Cycloaddition of 1-Methylene-2-(trimethylsilyl)cyclopropane with Electron-Deficient Olefins**

Monocyclic [(trimethylsilyl)methylene]cyclopentanes such as **2a–c** as well as certain bicyclic derivatives [**4a** and **4c**] are prepared in high yields by [3 + 2] cycloadditions of 1-methylene-2-(trimethylsilyl)cyclopropane (**1**) with electron-deficient olefins catalyzed by triisopropylphosphane containing palladium(0) compounds. The trimethylsilyl group can be easily displaced by protolysis with trifluoroacetic acid yielding the methylenecyclopentanes **6a–c** or **9a** and **10a**. Therefore, **1** can be regarded as a synthetic equivalent of methylenecyclopropane.

erlaubt, Pd(0)-katalysierte [3 + 2]-Cycloadditionen auch von einem „maskierten“ Methylencyclopropan mit elektronenarmen Olefinen in einfachen Glasapparaturen durchzuführen. Dabei erhält man regioselektiv die entsprechenden [(Trimethylsilyl)methylen]cyclopentane. Die Trimethylsilylgruppe ist hydrolytisch bequem abspaltbar<sup>8</sup>, so daß **1** als Syntheseäquivalent für Methylencyclopropan verwendet werden kann.

1-Methylen-2-(trimethylsilyl)cyclopropan (**1**) codimerisiert mit elektronenarmen Olefinen, wie Methylacrylat, Methylcrotonat oder Dialkylfumaraten, in Gegenwart eines Triisopropylphosphan-haltigen Palladium(0)-Katalysators oberhalb 100°C meist einheitlich zu den entsprechenden [(Trimethylsilyl)methylen]cyclopentan-Derivaten **2**. Nur mit Dimethylfumarat bildet sich auch 1-Methylen-2-(trimethylsilyl)-3,4-cyclopentanbis(methylcarboxylat) (**3c**) in geringen Mengen. Bei Verwendung von unsymmetrisch substituierten Acrylaten erhält man **2** wegen der unterschiedlichen Stellung der Trimethylsilylgruppe zum Carboxylatrest als *Z/E*-Isomerenpaar. Die besten Ergebnisse mit Ausbeuten von 78–87% werden in siedendem *o*-Xylol als Lösungsmittel (Reaktionstemperatur 144°C) erzielt. Die Cycloadditionen sind dann nach 2–5 Stunden beendet.

Bei der Codimerisierung von **1** mit Dimethylfumarat kann der Pd(0)-Katalysator [meist wurde die Mischung  $\eta^3$ -Allyl-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)palladium/Triisopropylphosphan im Molverhältnis 1:1 verwendet] durch einen Triphenylphosphan-haltigen Nickel(0)-Katalysator [z. B. Ni(COD)<sub>2</sub>/PPH<sub>3</sub> im Molverhältnis 1:1] ersetzt werden. Allerdings entsteht hierbei auch [(Trimethylsilyl)methylen]-*cis*-3,4-cyclopentanbis(methylcarboxylat) in merklichen Mengen. Derselbe Nickel(0)-Katalysator liefert bei der Codimerisierung von **1**



mit Methylacrylat zwar mit 80% Ausbeute Codimere, jedoch entsteht ein Gemisch von insgesamt sieben Isomeren, in dem **2a** (*Z/E* im Verhältnis 1:2) zu 62% enthalten ist. Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als es zeigt, daß sich die TMS-Gruppe bei diesen Reaktionen wie eine Phenylgruppe und nicht wie ein Alkylrest verhält. Es ist bekannt, daß 1-Alkyl-2-methylen-4-(methoxycarbonyl)cyclopentane reagieren<sup>9</sup>, während mit 1-Methylen-2-phenylcyclopropan auch eine [3 + 2]-Cycloaddition unter Öffnung der distalen Dreiringbindung erfolgen kann<sup>3</sup>.

Besonders wertvoll ist das neue Reagenz **1** für Pd(0)-katalysierte Anellierungsreaktionen mit 2-Cycloalken-1-onen, da unsubstituiertes Methylen-2-cyclopropan nur mit 2-Cyclopenten-1-on in diesem Sinn reagiert. Allerdings ist hierbei der oben erwähnte apparative Aufwand notwendig, um brauchbare Ausbeuten (bis zu 65%) zu erzielen<sup>3</sup>. Von 2-Cyclohexen-1-on ist bekannt geworden, daß es mit Methylen-2-cyclopropan unter Mono- und Dialkylierung in 2-Stellung reagiert, jedoch keine Anellierungsprodukte liefert<sup>9</sup>.

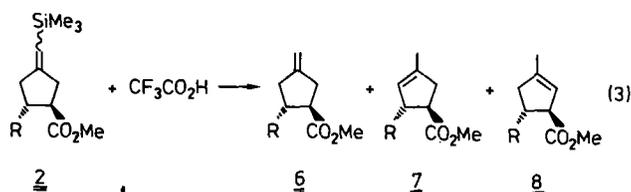
Dagegen ergibt **1** mit Cyclopentenon oder Cycloheptenon die entsprechenden Anellierungsprodukte **4a** und **4c** in guten Ausbeuten, wenn man in siedendem *o*-Xylol arbeitet und Triisopropylphosphan-haltige Pd(0)-Katalysatoren verwendet. Die Regioselektivität dieser Cycloadditionen ist jedoch deutlich geringer als mit offenkettigen elektronenarmen Olefinen, da zu ca. 28% auch die in  $\alpha$ -Stellung silylierten Bicyclo[n.3.0]alkanone **5a** und **5c** gebildet werden. Es ist bemerkenswert, daß hierbei von zwei möglichen Regioisomeren nur die in 2-Stellung silylierten Derivate gefunden werden, und zwar als ein Stereoisomer, wahrscheinlich das mit der TMS-Gruppe in *cis*-Stellung zum H-Atom des benachbarten Brückenkopf-C-Atoms. Auch die Anellierung selbst verläuft sterisch einheitlich: das Bicyclo[3.3.0]octan-

Gerüst ist wie erwartet *cis*-verknüpft, das Bicyclo-[5.3.0]decan-Gerüst dagegen *trans*. Es werden demnach die thermodynamisch stabileren Isomeren gebildet<sup>10</sup>, was im Falle von **4c** besonders erwähnenswert ist, da hiermit eine quantitative *cis/trans*-Isomerisierung des Cycloheptenons während der Pd(0)-katalysierten Cycloaddition verbunden ist.

Eine Ausnahme bildet 2-Cyclohexen-1-on, das bei 144°C mit **1** sehr unübersichtlich reagiert. Neben nur 5% an Anellierungsprodukten und viel oligomerem Rückstand findet man u. a. auch Cyclohexanon, Phenol, 2-(Trimethylsilyl)phenol oder Dimere des 2-Cyclohexen-1-ons unter den Produkten. Die Ausbeute von **4b** und **5b** läßt sich auf 31% steigern, wenn man bei 110°C (siedendes Toluol) arbeitet, jedoch findet man neben sterisch einheitlichem *cis*-**5b** vier Isomere vom Typ **4**, die nicht getrennt werden und daher auch nicht sicher zugeordnet werden konnten. Wahrscheinlich handelt es sich um zwei *Z/E*-Paare von *cis*- und *trans*-**4b**.

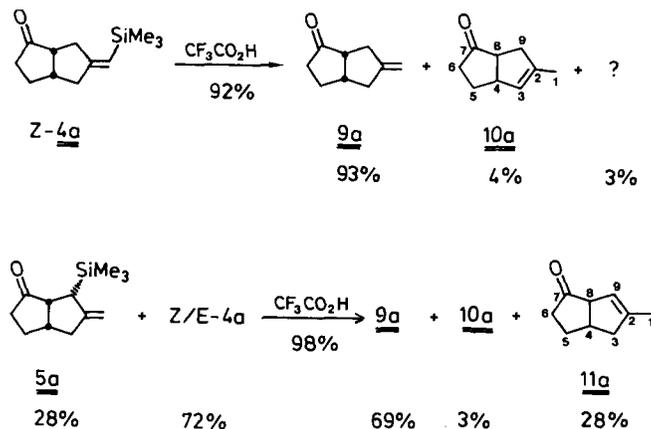
Die Strukturaufklärung der übrigen trimethylsilylierten Methylen-2-cyclopropane erfolgte hauptsächlich mit Hilfe der Massen-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie. Bei den Massenspektren aller isolierten silylierten Methylen-2-cyclopropane tritt die jeweilige Molekülmasse auf; die *Z/E*-Isomerenpaare, wie *Z/E*-**2a**, **-2b**, *cis*-**4a** oder *trans*-**4c** ergeben immer übereinstimmende Zerfallsspektren. Auf Grund dieser Beobachtungen kann der Schluß gezogen werden, daß bei den vier Isomeren von **4b** die beiden Hauptpeaks (28 und 15%) und die beiden Nebenpeaks (9 und 5%) *Z/E*-Isomerenpaare sind. Die *Z/E*-Isomeren können vor allem durch eine Hochfeldverschiebung der Signale der *Z*-ständigen, allylischen CH<sub>2</sub>-Gruppe in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren unterschieden werden [z. B. **2c**: 36.0 (*Z*-CH<sub>2</sub>), 40.3 (*E*-CH<sub>2</sub>); **4a**: 34.51 (*Z*-CH<sub>2</sub>), 43.35 (*E*-CH<sub>2</sub>); **4c**: 46.9 (*E*-CH<sub>2</sub>); 38.98 (*Z*-CH<sub>2</sub>); siehe auch exp. Teil].

Dagegen kann die Stereochemie der Anellierung in *Z/E*-**4a**, *Z/E*-**4c**, **5a** und **5c** nur indirekt durch Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der Brückenkopf-C-Atome mit bekannten Daten der entsprechenden *cis*- bzw. *trans*-7-(Diphenylmethyl)bicyclo[*n*.3.0]alkanone<sup>11)</sup> vorgenommen werden [*cis-Z-4a*: 52.58 u. 39.91; *cis-E-4a*: 50.91 u. 41.35 (*cis*-Bicyclo[3.3.0]octan-2-on-System: 51.87 u. 40.69). — *trans-Z-4c*: 57.16 u. 44.86; *trans-E-4c*: 55.86 u. 43.54 (*trans*-Bicyclo[5.3.0]decan-2-on-System: 56.75 u. 44.20; *cis*-Isomer: 54.73 u. 39.97); siehe auch exp. Teil]. Die direkte Bestimmung der relativen Konfiguration der Brückenkopf-C-Atome durch Messen der vicinalen Kopplungskonstante  $^3J_{\text{HH}}$  im  $^1\text{H}$ -NMR ist allgemein wegen Überlagerung mit anderen Protonensignalen und starken Kopplungseffekten nicht möglich. Nur bei *cis-5b* ist dies gelungen. Mit  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz konnte hier die *cis*-Konfiguration sichergestellt werden. Im übrigen stimmen die hier getroffenen Konfigurationszuordnungen für *Z/E-cis-4a*, *Z/E-trans-4c*, *cis-5a* und *trans-5c* mit den thermodynamischen Voraussagen für Bicyclo[*n*.3.0]alkane überein<sup>10)</sup>.



a : R = H	88%	8,6%	3,4%
b : R = CH <sub>3</sub>	91%	6,0%	3,0%
c : R = CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	95%	5,0%	—

Die Desilylierung von **2** und **4** zu den entsprechenden Methylencyclopentan-Derivaten gelingt schnell und unter milden Bedingungen mit Trifluoressigsäure. Bei 0°C ist sie im allgemeinen nach 0,5–1 Stunde beendet. Auch unter diesen schonenden Bedingungen läßt sich jedoch eine Isomerisierung der *exo*-Methyldoppelbindung in den Ring nicht ganz vermeiden (siehe Gl. 3 und 4). Man erhält daher die Desilylierungsprodukte von **2** mit 95–97% Ausbeute, die Reinheit der gewünschten Methylencyclopentan-Derivate **6** liegt bei 88–95%; der Rest hat sich zu **7** bzw. **8** isomerisiert.



Reines **Z-4a** liefert entsprechend die Desilylierungsprodukte **9a**, **10a** in 92proz. Ausbeute, wobei **9a** in ca. 93proz. Reinheit anfällt; der Rest ist **10a** und ein unbekanntes Isomer in etwa gleichen Teilen. Geht man von dem *Z/E-4a*-Gemisch aus, wie es bei der Synthese nach Gl. (2) erhalten wird, so gewinnt man in 98proz. Ausbeute **9a**, **10a** und **11a** im Verhältnis 69:3:28; d. h. **5a** ist quantitativ zu **11a** protolysiert worden, während aus *Z/E-4a* **9a** und in geringen Mengen auch **10a** entstanden ist.

Die Struktur von **11a** wurde durch eine  $^{13}\text{C}$ -2D-Inadequate-NMR-Studie zweifelsfrei festgelegt und damit auch auf chemischem Weg die Stellung der TMS-Gruppe in **5a** bewiesen.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. — MS<sup>12)</sup>: Varian CH-5 bei 70 eV. — IR<sup>13)</sup>: Nicolet FT 7199. —  $^1\text{H}$ -NMR<sup>14)</sup>: Bruker AM 200 FT und WM 400 (interner Standard: TMS). —  $^{13}\text{C}$ -NMR<sup>15)</sup>: Varian XL 100 (25 MHz), Bruker AM 200 (50 MHz) und Bruker WM 300 FT (75.4 MHz) (interner Standard TMS). — GC analytisch<sup>16)</sup>: Becker Packard 417; 48 m PS-240, 60–280°C; 8°C/min; 1 bar N<sub>2</sub>. — GC-präparativ<sup>17)</sup>: Gerät der Firma Gerstel, Mülheim a. d. Ruhr, Typ AMP 6-60; Bedingungen siehe Experimente. — Elementaranalysen: Firma Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr. — Chemikalien: Chlortrimethylsilan (Bayer AG); Dimethylfumarat (Merck-Schuchardt); Methylcrotonat (Fluka); Methylacrylat (BASF); 2-Cyclopenten-1-on (EGA); 2-Cyclohexen-1-on (Mobile Chemical Company); 2-Cyclohepten-1-on (Aldrich); Triisopropylphosphan (Ventron); Trifluoressigsäure (Merck-Schuchardt).

Nach Literaturvorschriften wurden hergestellt: 1-Methylen-2-(trimethylsilyl)cyclopropan (**1**)<sup>7)</sup> und  $\eta^3$ -Allyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-palladium<sup>18)</sup>.

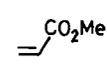
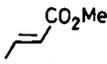
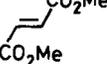
### *Pd(0)*-katalysierte Cyclocodimerisierung von 1-Methylen-2-(trimethylsilyl)cyclopropan (**1**) mit elektronenarmen Olefinen

**Allgemeine Arbeitsvorschrift:** Zu einer Lösung von ca. 318 mg (1.5 mmol)  $\eta^3$ -Allyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)palladium und ca. 240 mg (1.5 mmol) Triisopropylphosphan in 10 ml *o*-Xylol werden ca. 50 mmol des elektronenarmen Olefins gegeben. Die gelbe bis orange Lösung wird bis zum Sdp. des Lösungsmittels (144°C) erhitzt und bei dieser Temp. eine Lösung von ca. 6.3 g (50 mmol) **1** in 10 ml *o*-Xylol in ca. 1 h zugetropft. Anschließend wird so lange unter Rückfluß gekocht, bis eine GC-Kontrolle das Ende der Reaktion anzeigt (2–6 h). Die erhaltenen Codimeren werden durch fraktionierte Destillation abgetrennt und deren Ausbeute und Zusammensetzung gaschromatographisch bestimmt. Die Einzelergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

### Charakterisierung der Reaktionsprodukte

1) (*Z/E*)-3-*I*-(Trimethylsilyl)methylen]cyclopentancarbonsäuremethylester (*Z/E-2a*): Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 30°C/0.001 Torr; Reinheit (GC): 87% (41:46 *E-2a*:*Z-2a*); Rest (13%) ca. 10 Peaks. — MS:  $m/z$  (%) = 212 (15, M<sup>+</sup>). — IR: 1740 cm<sup>-1</sup> (C=O); 1640 (C=C); 840 (SiCH<sub>3</sub>). —  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = [5.40 u. 5.38 (m, 1H)]; 3.35 (s, 3H); 1.50–2.75 (br. m, 7H); 0.10 (s, 9H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.4 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 119.88 + 119.77 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 134$  Hz; C-1 + C-1'); 160.10 (s, C-2 + C-2'); 36.77 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 131$ ; C-3); 40.88 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 131$ ; C-3'); 43.60 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 133$  Hz; C-4); 44.91 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 133$ ; C-4'); 30.87 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 130$ ; C-5); 29.65 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 130$ ; C-5'); 36.13 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 127$ , C-6); 32.07 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 130$ ;

Tab. 1. Cyclocodimerisierung von **1** mit elektronenarmen Olefinen am  $\eta^3$ -Allyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)palladium/Trisopropylphosphan-Katalysator (Molverhältnis 1:1); Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

<u>1</u> g [mmol]	Olefin g [mmol]	Kat. Mol-% <sup>a)</sup>	Reaktions- bed.		Destillat g	Sdp. [Torr]	Zusammensetzung des Destillats [% GC]			Ausb. b) Codimere g [%]
			Temp. [°C]	Zeit [h]			<u>2</u> bzw. <u>4</u>	<u>3</u> bzw. <u>5</u>	Rest	
3,29 [26]	 CO <sub>2</sub> Me [26]	4,3	144	4	5,0	30°C [0,001]	<u>2a</u> 86 [Z:E=45:41]	-	6 Peaks [14]	4,3 [78]
3,90 [31]	 CO <sub>2</sub> Me [31]	3,8	144	2	6,3	36-40°C [0,001]	<u>2b</u> 88 [Z:E=50:38]	-	6 Peaks [12]	5,5 [79]
6,05 [48]	 CO <sub>2</sub> Me [52]	3,1	144	5	12,1	75-77°C [0,001]	<u>2c</u> 86	<u>3c</u> 10	5 Peaks [4]	11,0 [87]
5,67 [45]		3,0	144	5	8,7	38-44°C [0,001]	cis- <u>4a</u> 62 [Z:E=45:17]	<u>5a</u> 24	10 Peaks [14]	7,6 [81]
7,1 [56]		3,2	110 <sup>c)</sup>	15	4,6	55-60°C [0,001]	<u>4b</u> 28;9;15;5	cis- <u>5b</u> 27	10 Peaks [16]	3,9 <sup>d)</sup> [31]
7,49 [60]		4,1	144	6	12,5	76-80°C [0,001]	trans <u>4c</u> 58 [Z:E=36:22]	<u>5c</u> 22	11 Peaks [20]	10,0 [71]

<sup>a)</sup> Ber. auf eingesetztes **1**. — <sup>b)</sup> Ber. aus GC. — <sup>c)</sup> Dieser Versuch wurde in siedendem Toluol durchgeführt. — <sup>d)</sup> Eine Vorfraktion (1,65 g vom Sdp. bis 30°C/0.001 Torr) enthält (GC): 12.3% Cyclohexanon [0.20 g (3.7%)]; 38.8% Phenol [0.64 g (12.1%)]; 48.9% 2-(Trimethylsilyl)phenol [0.81 g (8.7%)].

C-6'); -0.16 (q,  $^1J_{CH} = 119$ ; C-7 + C-7'); 174.99 (s, C-8 + C-8'); 51.29 (q,  $^1J_{CH} = 146$ ; C-9 + C-9').

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Si (212.2) Ber. C 62.30 H 9.50 Gef. C 62.10 H 9.26

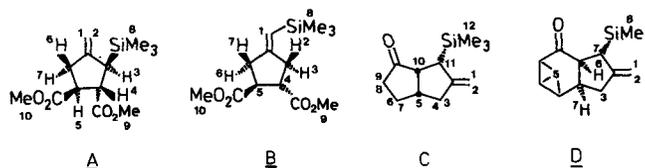
2) *trans*-2-Methyl-(Z/E)-4-[(trimethylsilyl)methylen]cyclopentancarbonsäure-methylester (Z/E-**2b**): Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 36–40°C/0.001 Torr; Reinheit (GC): 52% Z-**2b**; 36% E-**2b**; Rest (12%): ca. 6 Peaks. — MS:  $m/z$  (%) = 226 (10, M<sup>+</sup>). — IR: 1740 cm<sup>-1</sup> (C=O); 1625 (C=C); 840 (SiCH<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 5.34$  (m, 1H); 3.37 (s, 3H); 1.69–2.71 (br. m; 6H); [0.94 (m); 0.92 (m); 3H]; [0.07 (s); 0.06 (s); 9H]. — <sup>13</sup>C-NMR (75.4 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 120.0$  (dd,  $^1J_{CH} = 133$ ,  $^1J_{CSi} = 67$  Hz; C-1 + C-1'); 159.2 (s, C-2 + C-2'); 36.9 (t,  $^1J_{CH} = 130$ ; C-3); 41.4 (t,  $^1J_{CH} = 130$ ; C-3'); 52.4 (d,  $^1J_{CH} = 130$ ; C-4 + C-4'); 38.2 (d,  $^1J_{CH} = 130$ ; C-5); 39.5 (d,  $^1J_{CH} = 130$ ; C-5'); 45.9 (t,  $^1J_{CH} = 128$ ; C-6); 41.2 (t,  $^1J_{CH} = 130$ ; C-6'); -0.2 (q,  $^1J_{CH} = 119$ ; C-7); 0.1 (q,  $^1J_{CH} = 119$ ; C-7'); 174.8 (s, C-8 + C-8'); 51.1 (q,  $^1J_{CH} = 146$ ; C-9 + C-9'); 18.9 (q,  $^1J_{CH} = 125$ ; C-10); 19.2 (q,  $^1J_{CH} = 125$ ; C-10').

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Si (226.4) Ber. C 63.7 H 9.80 Gef. C 63.8 H 9.83

4-[(Trimethylsilyl)methylen]-*trans*-1,2-cyclopentandicarbonsäure-dimethylester (*trans*-**2c**): Farblose Flüssigkeit, erhalten durch präp. GC (10% XE-60 auf Chromosorb P; Durchmesser 14 mm, 180°C, N<sub>2</sub>, 660 ml/min); Reinheit (GC): 94%; Rest (6%) ca. 7 Peaks. — MS [aus GC/MS-Kombination (%):  $m/z = 270$  (9, M<sup>+</sup>); 255 (9); 210 (41); 195 (15); 167 (19); 107 (25); 105 (31); 89 (100); 73 (47). — IR: 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O); 1630 (C=C); 840 (SiCH<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, Bezifferung nach Formel B): 1-H  $\delta = 5.38$  (s); 2,7-H 2.74 (m,  $J_{2,3} = -16.9$ ;  $J_{2,4} = 8.4$ ;  $J_{7,5} = 9.9$  Hz); 3-H 2.58 (m;  $J_{3,4} = 10.2$ ); 4,5-H 3.05 (m) und 3.17 (m;  $J_{4,5} = 9.6$ ); 6-H 2.47 (m;  $J_{5,6} = 8.2$ ); 8-H: 0.05 (s); 9,10-H 3.66 (s) und 3.67 (s). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.4 MHz):  $\delta = 121.4$  (dd,  $^1J_{CH} = 134$ ;  $^1J_{CSi} = 67.1$  Hz; C-1); 156.8 (s, C-2); 36.0 (t,  $^1J_{CH} = 132$ ; C-3); 46.5, 47.8 (d,  $^1J_{CH} = 135$ ; C-4 + C-5); 40.3 (t,  $^1J_{CH} = 133$ ; C-6); 0.3 (qd,  $^1J_{CH} =$

119;  $^1J_{CSi} = 51.9$ ; C-7); 173.8 (s); 173.9 (s, C-8 + C-9); 51.5 (q,  $^1J_{CH} = 146$ ; C-10 + C-11).

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Si (270.3) Ber. C 57.80 H 8.20 Gef. C 57.50 H 8.07



4-Methylen-*cis*-3-(trimethylsilyl)-*r*-1-*trans*-2-cyclopentandicarbonsäure-dimethylester (**3c**): Farblose Flüssigkeit, erhalten durch präp. GC; Reinheit (GC) 87%; Rest (13%) ca. 10 Peaks. — MS [aus GC/MS-Kombination (%):  $m/z = 270$  (10, M<sup>+</sup>); 255 (9); 211 (22), 210 (10), 138 (51), 107 (37), 79 (91), 73 (100). — IR: 1740 cm<sup>-1</sup> (C=O); 1650 (C=C); 840 (C-Si). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, Formel A): 1,2-H  $\delta = 4.60$  (s), 4.81 (s); 3-H 2.25 (m,  $J_{3,4} = 8.4$  Hz); 4,5-H 3.04 (m,  $J_{4,5} = 9.8$ ); 3.06 (m,  $J_{5,6} = 12.0$ ;  $J_{5,7} = 6.6$ ); 6-H 2.44 (m,  $J_{6,7} = -14.5$ ); 7-H 2.61 (m); 8-H 0.03 (s); 9,10-H 3.66 (s), 3.67 (s). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.4 MHz):  $\delta = 104.8$  (t,  $^1J_{CH} = 156$  Hz); 151.4 (s; C-2); 37.1 (dd;  $^1J_{CH} = 125$ ;  $^1J_{CSi} = 48.8$ ; C-3); [3.40 (d,  $^1J_{CH} = 136$ ); 3.26 (d,  $^1J_{CH} = 138$ ; C-4 + C-5)]; 40.4 (t,  $^1J_{CH} = 132$ ; C-6); -3.0 (qd,  $^1J_{CH} = 119$ ;  $^1J_{CSi} = 51.9$ ; C-7); [173.8 (s), 174.8 (s); C-8 + C-9]; [51.5 (q,  $J = 146$ ); 51.6 (q,  $J = 146$ ), C-10 + C-11].

7-[(Z)-(Trimethylsilyl)methylen]-*cis*-bicyclo[3.3.0]octan-2-on (*Z*-*cis*-**4a**): Farblose Flüssigkeit, erhalten durch präp. GC (20% CW-20 M auf Chromosorb P; 60–80 mesh; Durchmesser 20 mm, 180°C; N<sub>2</sub>; 660 ml/min); Reinheit (GC) 87%; Rest (13%) ca. 6 Peaks. — MS [aus GC/MS-Kombination (%):  $m/z = 208$  (13, M<sup>+</sup>); 193 (73); 165 (22); 119 (13); 117 (10); 91 (13); 75 (100); 73 (34). — IR: 1725 cm<sup>-1</sup> (C=O); 1625 (C=C); 840 (Si-C). — <sup>1</sup>H-NMR

(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz):  $\delta = 5.35$  (s, 1H); 2.57–1.27 (br. m; 10H); 0.07 (s, 9H). – <sup>13</sup>C-NMR (75.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 120.73$  (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 134; <sup>1</sup>J<sub>CSi</sub> = 67.3 Hz; C-1); 160.53 (s, C-2); 43.35 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 131; C-3); 39.91 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 139; C-4); 25.99 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 131; C-5); 36.67 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 130; C-6); 218.96 (s, C-7); 52.58 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 138; C-8); 34.51 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 132; C-9); –0.08 (q, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 119, <sup>1</sup>J<sub>CSi</sub> = 51.8; C-10).

7-[(E)-(Trimethylsilyl)methylen]-cis-bicyclo[3.3.0]octan-2-on (E-cis-4a): Farblose Flüssigkeit, erhalten durch präp. GC; Reinheit (GC) 94%; Rest (6%) ca. 4 Peaks. – MS (aus GC/MS-Kopplung): Spektrum übereinstimmend mit dem von Z-cis-4a. – IR: 1725 cm<sup>-1</sup> (C=O); 1620 (C=C); 840 (C–Si). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 200 MHz):  $\delta = 5.35$  (s, 1H); 2.47–1.35 (br. m; 10H) 0.07 (s, 9H). – <sup>13</sup>C-NMR (75.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 120.73$  (dd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 134, <sup>1</sup>J<sub>CSi</sub> = 67.7 Hz; C-1); 160.40 (s, C-2); 38.43 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128; C-3); 41.35 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 137; C-4); 26.31 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 131; C-5); 36.98 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128; C-6); 218.90 (s, C-7); 50.91 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 133; C-8); 39.12 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 132; C-9); –0.04 (qd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 119, <sup>1</sup>J<sub>CSi</sub> = 51.7; C-10).

7-Methylen-8-(trimethylsilyl)-cis-bicyclo[3.3.0]octan-2-on (cis-5a): Farblose Flüssigkeit, erhalten durch präp. GC; Reinheit (GC) 90%; Rest (10%) 5 unbekannte Peaks. – MS [aus GC/MS-Kombination (%): *m/z* = 208 (18, M<sup>+</sup>); 193 (7); 152 (15); 92 (15); 75 (15); 73 (100). – IR: 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O); 1640 (C=C); 845 (C–Si). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 400 MHz, Formel C): 1-H  $\delta = 4.61$  (m, *J*<sub>1,2</sub> = 2.0; *J*<sub>1,4</sub> = 1.3 Hz); 2-H 4.76 (m); 3,5,10,11-H [1.97 (m, 1H); 2.24 (m, 3H)]; 4-H 1.85 (m, *J*<sub>3,4</sub> = –13.3); 6,7-H [1.20 (m, 1H); 1.55 (m, 1H)]; *J*<sub>5,6</sub> = 6.7; *J*<sub>6,7</sub> = –12.0; *J*<sub>6,8</sub> = 8.6; *J*<sub>6,9</sub> = 9.6; *J*<sub>5,7</sub> = 7.9; *J*<sub>7,8</sub> = 4.8; *J*<sub>7,9</sub> = 9.1]; 8,9-H [1.86 (m, 1H); 1.99 (m, 1H)]; *J*<sub>8,9</sub> = –18.0]; 12-H 0.01 (s). – <sup>13</sup>C-NMR (75.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 104.79$  (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 156 Hz; C-1); 152.78 (s, C-2); 41.21 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 129; C-3); 40.90 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 127; C-4); 26.53 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 131; C-5); 37.96 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 129; C-6); 219.08 (s, C-7); 53.50 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 135; C-8); 37.76 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 127; C-9).

8-Methylen-9-(trimethylsilyl)-cis-bicyclo[4.3.0]nonan-2-on (cis-5b): Farblose Flüssigkeit, erhalten durch präp. GC (10% CW-20 M auf Chromosorb P; 60–80 mesh; Durchmesser 14 mm; 160°C; 800 ml/min); Reinheit (GC) 86%, Rest (14%) 4b-Isomere. – MS [aus GC/MS-Kopplung (%): *m/z* = 222 (10, M<sup>+</sup>); 132 (10); 75 (25); 73 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 200 MHz, Formel D): 1-H  $\delta = 4.86$  (s); 2-H 4.78 (s); 3,4,5-H 2.05–1.3 (br. m); 6-H 2.57 (t, *J*<sub>4,6</sub> ≈ *J*<sub>6,7</sub> = 6.7); 7-H 2.37 (m); 8-H 0.04 (s).

9-[(Z/E)-(Trimethylsilyl)methylen]bicyclo[5.3.0]-trans-decan-2-on (Z/E-4c): Farblose Flüssigkeit, erhalten durch präp. GC (10% XE-60 auf mit SE-30 desaktiviertem Chromosorb P; 60–80 mesh; Durchmesser 8 mm; 150°C; N<sub>2</sub>; 520 ml/min); Reinheit (GC) 93% (Z-4c: E-4c = 57:43); Rest (7%) 3 unbekannte Peaks. – MS [aus GC/MS-Kopplung (%): *m/z* = 236 (19, M<sup>+</sup>); 221 (35); 131 (13); 75 (100); 73 (40). – IR: 1700 cm<sup>-1</sup> (C=O); 1625 (C=C); 835 (C–Si). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 200 MHz):  $\delta = 5.38$  (m, 1H); 3.16 (m, 1H); 2.55–1.85 (br. m, 6H); 1.7–1.0 (br. m, 7H); 0.19 (s, 9H). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 50 MHz):  $\delta = 118.98$  (d, C-1); 159.71 (s, C-2); 42.14 [t, C-3 (Z)]; 38.98 [t, C-3 (E)]; 44.86 [d, C-4 (Z)]; 43.54 [d, C-4 (E)]; [37.05 (t, (Z)); 37.31 (t, (E)); 34.55 (t); 28.89 (t, (Z)); 28.85 (t, (E)); 3 × C-5]; 23.55 (t, C-6); 210.16 (s, C-7); 57.16 [d, C-8 (Z)]; 55.86 [d, C-8 (E)]; 43.98 [t; C-9 (Z)]; 46.94 [t; C-9 (E)]; –0.05 (q, C-10).

9-Methylen-10-(trimethylsilyl)-trans-bicyclo[5.3.0]decan-2-on (trans-5c): Farblose Flüssigkeit, erhalten durch präp. GC; Reinheit (GC) 87%; Rest (13%) ca. 6 Peaks. – MS [GC/MS-Kopplung (%): *m/z* = 236 (9, M<sup>+</sup>); 221 (3); 75 (20); 73 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 200 MHz):  $\delta = 4.69$  (s, 1H); 4.81 (s, 1H); 2.79 (m, 2H);

2.43–2.09 (br. m, 3H); 2.05–1.83 (br. m, 2H); 1.63–1.00 (br. m, 6H); 0.02 (s, 9H). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 50 MHz):  $\delta = 103.37$  (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 156 Hz; C-1); 153.18 (s, C-2); 42.77 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128; C-3); 41.28 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 134; C-4); [33.25 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 124); 29.90 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 123); 27.01 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 131); 3 × C-5]; 45.83 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 127; C-6); 210.25 (s, C-7); 59.27 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 126; C-8); 31.65 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 126; C-9); –2.89 (dq, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 119, <sup>1</sup>J<sub>CSi</sub> = 50.6; C-10).

#### Protolyse der trimethylsilylierten Methylencyclopentane

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 6–7 mmol 2 oder 4 in 20 ml Methylenchlorid werden in 0.5 h bei 0°C ca. 10 mmol Trifluoressigsäure, gelöst in 10 ml Methylenchlorid, getropft. Nach 1 h Nachreaktion bei 0°C wird die Reaktionslösung mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, die organische Phase abgetrennt und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man die in Tab. 2 angegebenen Produkte, deren Zusammensetzung mittels GC bestimmt wurden. Ihre Strukturen wurden durch GC-Retentionszeitvergleich mit authentischem Material<sup>4)</sup> ermittelt, die Identität der Hauptprodukte wurde zusätzlich durch ihre <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestätigt.

Tab. 2. Protolyse der trimethylsilylierten Methylencyclopentane mit Trifluoressigsäure bei 0°C

Nr.	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H		Reaktionsprodukte		Zusammensetzung (% GC)		
	$\frac{2}{4}$ g [mmol]	g [mmol]	$\frac{6-8}{g}$ [%]	Sdp. [°C] (Torr)	6	7	8
2a	1,48 [7,01]	0,91 [8,01]	0,93 [95]	30 [12]	a 88,0	8,6	3,4
2b	1,62 [7,11]	1,25 [10,91]	1,07 [98]	60–62 [12]	b 91,2	5,8	3,0
2c	1,88 [6,31]	1,25 [10,91]	1,39 [97]	62–65 [10,001]	c 94,8	5,2	-
4a <sup>a)</sup>	0,88 [4,21]	0,8 [7,01]	0,56 [98]	30–32 [0,5]	$\frac{9a}{69}$	$\frac{10a}{3}$	$\frac{11a}{28}$
Z-4a	0,42 [2,01]	0,34 [3,01]	0,25 [90]	43 [0,71]	93	4 <sup>b)</sup>	-

<sup>a)</sup> Eingesetztes Gemisch: Z/E-4a: 72%; 5a: 28%. – <sup>b)</sup> Zusätzlich 3% eines unbekanntes Isomers erhalten.

7-Methyl-cis-bicyclo[3.3.0]oct-7-en-2-on (11a): Farblose Flüssigkeit, erhalten durch präp. GC (20% CW 20 M auf Volasphen A 4, 60–80 mesh; Durchmesser 14 mm, 130°C, N<sub>2</sub>, 750 ml/min), Reinheit (GC) 96.6%; Rest: 3.4% 9a. – MS: *m/z* (%) = 136 (55, M<sup>+</sup>); 121 (8); 108 (23); 80 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): 1-H  $\delta = 1.70$  (m, *J*<sub>1,9</sub> = –1.5 Hz; *J*<sub>1,8</sub> = 2.4; *J*<sub>1,5</sub> = 1.3); 3-H 2.64 (m, *J*<sub>3,9</sub> = –2.3, *J*<sub>3,9</sub> ≈ 1.4; *J*<sub>3,4</sub> = 8.2; *J*<sub>3,3</sub> = –16.5); 4-H 2.92 (m, *J*<sub>4,8</sub> = 8.1); 5,6-H 2.05 (br. m); 8-H 3.11 (m); 9-H 5.13 (m). – <sup>13</sup>C-NMR (75.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; Zuordnung durch 2D-Inadequate):  $\delta = 16.45$  (q; <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 126 Hz; C-1); 142.45 (s, C-2); 44.82 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 113; C-3); 39.21 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 140; C-4); 29.01 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 132; C-5); 37.70 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 132; C-6); 215.76 (s, C-7); 59.86 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 138; C-8); 121.81 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 165; C-9).

7-Methyl-cis-bicyclo[3.3.0]oct-6-en-2-on (10a): Farblose Flüssigkeit, erhalten durch präp. GC; Reinheit (GC) 97.8%. – MS: *m/z* (%) = 136 (19, M<sup>+</sup>); 108 (3), 94 (8); 80 (100). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): 1-H  $\delta = 1.67$  (m); 3-H 5.20 (m); 4-H 3.42 (m); 5,6-H 2.0 (br. m); 9-H 2.5 (br. m); 8-H 2.38 (m).

## CAS-Registry-Nummern

1: 97778-10-4 / (Z)-2a: 109613-09-4 / (E)-2a: 109613-10-7 / (Z)-2b: 109613-11-8 / (E)-2b: 109715-41-5 / 2c: 109613-12-9 / 3c: 109613-13-0 / (Z)-4a: 109716-79-2 / (E)-4a: 109613-14-1 / 4b (Isomer 1): 109613-16-3 / 4b (Isomer 2): 109715-42-6 / 4b (Isomer 3): 109715-43-7 / 4b (Isomer 4): 109715-44-8 / (Z)-4c: 109716-80-5 / (E)-4c: 109613-18-5 / 5a: 109613-15-2 / 5b: 109613-17-4 / 5c: 109613-19-6 / 6a: 37575-80-7 / 6b: 68284-22-0 / 6c: 37575-81-8 / 7a: 80137-82-2 / 7b: 80137-83-3 / 7c: 80137-87-7 / 8a: 64187-84-4 / 8b: 109613-20-9 / 9a: 84642-40-0 / 10a: 109613-21-0 / 11a: 109613-22-1 / CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>Me: 96-33-3 / MeCH=CHCO<sub>2</sub>Me: 623-43-8 / MeO<sub>2</sub>CCH=CHCO<sub>2</sub>Me: 624-49-7 /  $\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCO}}$ : 930-30-3 /  $\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCOCH}_2}$ : 930-68-7 /  $\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCOCH}_2\text{CH}_2}$ : 1121-66-0 / *i*-Pr<sub>3</sub>P: 6476-36-4 / Ni(COD)<sub>2</sub>: 1295-35-8 / PPh<sub>3</sub>: 603-35-0 / (η<sup>3</sup>-Allyl)(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)palladium: 1271-03-0

- <sup>1)</sup> VIII. Mitteilung: P. Binger, H. J. Weintz, *Chem. Ber.* **117** (1984) 654.  
<sup>2)</sup> B. M. Trost, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1.  
<sup>3)</sup> P. Binger, H. M. Büch, *Top. Curr. Chem.* **135** (1987) 77.  
<sup>4)</sup> P. Binger, U. Schuchardt, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3313.

- <sup>5)</sup> P. Binger, P. Wedemann, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1045.  
<sup>6)</sup> P. Binger, P. Bentz, *Angew. Chem.* **94** (1982) 636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 622; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1385.  
<sup>7)</sup> E. Sternberg, P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 301.  
<sup>8)</sup> E. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, p. 62ff., Butterworth and Co. Ltd. London 1981.  
<sup>9)</sup> G. Balavoine, E. Eskenazi, M. Guillemont, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1109.  
<sup>10)</sup> P. W. Concannon, Y. Ciabottoni, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 3284.  
<sup>11)</sup> P. Bentz, *Dissertation*, Univ. Kaiserslautern, 1982.  
<sup>12)</sup> D. Henneberg, H. Damen, W. Joppek, W. Schmöller, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.  
<sup>13)</sup> K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.  
<sup>14)</sup> R. Benn, G. Schroth, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.  
<sup>15)</sup> R. Mynott, G. Gabor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.  
<sup>16)</sup> G. Schomburg, F. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.  
<sup>17)</sup> G. Schomburg, D. Stoffels, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.  
<sup>18)</sup> Y. Tatsuno, Y. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **19** (1979) 220.

[159/87]