

Nickel(0)-katalysierte Kupplung von (Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-magnesiumbromid und verwandten Grignard-Verbindungen mit Aryl-, Vinyl- und Alkynylhalogeniden

Georg Kottirsch¹⁾ und Günter Szeimies*

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 14. November 1989

Key Words: Cross couplings, Ni-catalyzed / Vinylbicyclo[1.1.0]butanes

Nickel(0)-Catalyzed Cross Coupling Reactions of (Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)magnesium Bromide and Related Grignard Reagents with Aryl, Vinyl, and Alkynyl Halides

(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)magnesium bromide (**1c**) and similar Grignard reagents like **2c**, **3a–d**, and **4** were cross-coupled with a series of aryl, vinyl, and alkynyl chlorides or bromides in the presence of approximately 1% of [1,2-bis(diphenyl-

phosphino)ethane]nickel dichloride (NidppeCl₂) leading to bridgehead-substituted aryl-, vinyl-, and alkynylbicyclo[1.1.0]-butanes in varying yields.

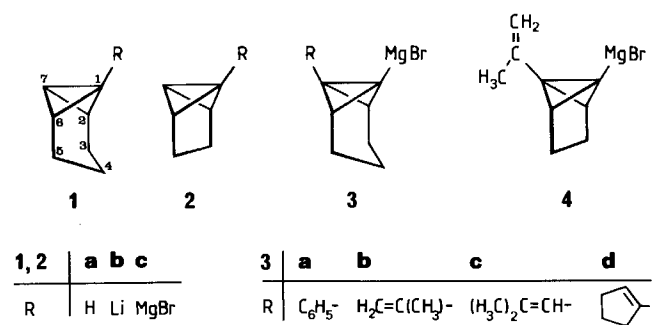
Wegen ihrer vielfältigen Reaktionsweise sind Bicyclo[1.1.0]butane interessante Zwischenprodukte für die organische Synthese²⁾. Der Einführung von Substituenten an das Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüst kommt daher erhebliche Bedeutung zu. Schon bald nach der ersten Darstellung von Bicyclo[1.1.0]butanen wurde deren erhöhte Brückenkopf-CH-Acidität erkannt. Nach Lithijierung eines der Brückenköpfe mit Organolithiumbasen ließen sich über die intermediären 1-Lithiobicyclo[1.1.0]butane zahlreiche Substituenten in diese Position einführen²⁾.

Für die Bildung neuer CC-Bindungen zwischen organischen Resten in Organometall-Verbindungen und Aryl- und Vinylhalogeniden haben Nickel- und Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen große Bedeutung erlangt³⁾. Nach den ersten Resultaten von Kumada und seiner Gruppe⁴⁾ und von Corriu und Masse⁵⁾ über die erfolgreiche CC-Knüpfung zwischen Grignard-Verbindungen und Aryl- und Vinylhalogeniden mittels Nickel-Katalyse fand man, daß auch Organobor-⁶⁾, -aluminium-⁷⁾, -zirconium-⁸⁾, -zinn-⁹⁾ und -zink-Verbindungen¹⁰⁾ in diese Reaktion eingesetzt werden können, wobei meist Komplexe des Palladiums als Katalysatoren dienen.

Übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktionen von Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten sind mit dem Problem behaftet, daß die eingesetzten Katalysatoren selbst unter milden Bedingungen Gerüstumlagerungen des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems bewirken können¹¹⁾. Unsere ersten Erfahrungen mit Palladium-katalysierten Kupplungen von Bicyclo[1.1.0]but-1-yl-Grignard-Verbindungen führten in der Tat stets zu isomerisierten Endprodukten. Mit Nickel-Katalysatoren gelang es aber, solche Reaktionen unter Erhaltung der Bicyclo[1.1.0]butan-Struktur durchzuführen.

In dieser Arbeit berichten wir über Nickel(0)-katalysierte CC-Verknüpfungen von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)magne-

siumbromid (**1c**) mit Aryl-, Heteroaryl-, Vinyl- und einigen Alkynylhalogeniden; 7-ständig substituierte Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl-Grignard-Verbindungen des Typs **3a–d** wurden in die Untersuchungen mit einbezogen; weiterhin werden einige Resultate zur Kupplung des (Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yl)magnesiumbromids (**2c**) mitgeteilt.



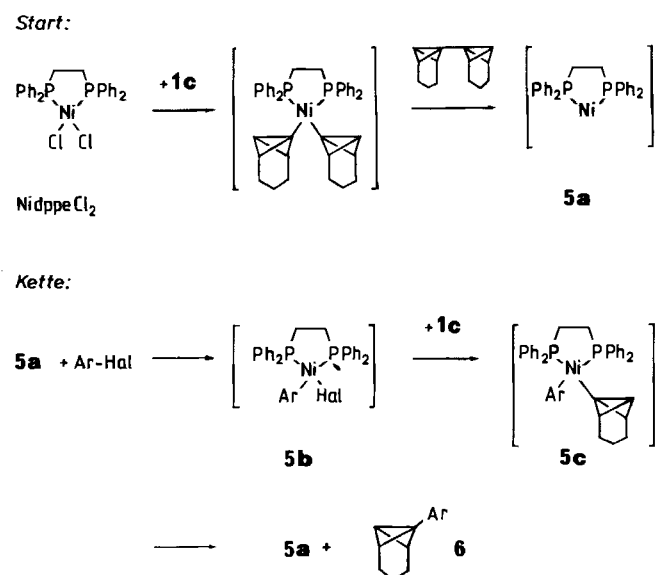
Ergebnisse

Die umfangreichen Untersuchungen von Kumada und seiner Gruppe zur Nickel(0)-katalysierten Kupplung von Grignard-Verbindungen mit Aryl- und Vinylhalogeniden^{12–14)} waren von entscheidender Hilfe bei der Entwicklung geeigneter Prozeduren für die Kupplungsreaktionen von **1c**. (Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)magnesiumbromid und die anderen (Bicyclo[1.1.0]but-1-yl)magnesiumbromide dieser Untersuchung wurden durch Metallierung der entsprechenden Bicyclo[1.1.0]butane mit *n*-Butyllithium (BuLi) in Ether und Umsetzung der Organolithium-Zwischenprodukte mit wasserfreiem Magnesiumbromid erhalten. Als Katalysator für die Umsetzung von **1c** und der anderen Grignard-Verbindungen mit Aryl- und Vinylhalogeniden wurde meist [1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]nickeldichlo-

rid ($\text{Ni(dppeCl}_2\text{)}$) in Mengen von etwa einem Mol-% eingesetzt. In wenigen Fällen verwendete man auch Bis(triphenylphosphan)nickeldichlorid $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2]$.

Zwar ist der genaue Mechanismus dieser Kupplungsreaktion noch unbekannt, doch erscheint uns die Interpretation des Reaktionsablaufs, die von Collman et al. angegeben wurde³⁾, als recht plausibel. Wie in Schema 1 dargestellt, wirken die Phosphan-Komplexe von Ni(0) (**5a**) als aktive Katalysatoren, an die sich die Aryl- und Vinylhalogenide in einer oxidativen Addition zu **5b** anlagern. Nach Austausch des Halogenids in **5b** gegen den Bicyclo[1.1.0]but-1-yl-Rest zu **5c** bildet sich in einer reduktiven Eliminierung unter Freisetzung des Kupplungsproduktes **6** der Katalysator **5a** wieder zurück. Kompliziertere Mechanismen mit π -Komplexen des Nickels als weitere Zwischenstufen sind gegenwärtig aber keineswegs auszuschließen.

Schema 1



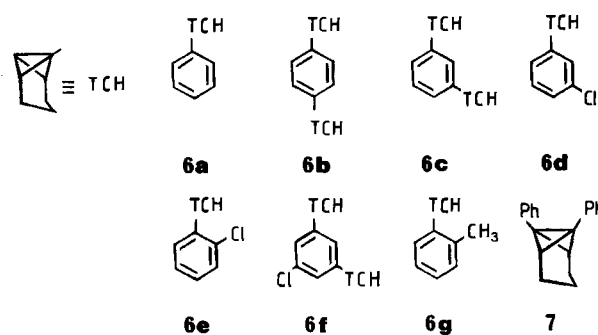
Aus orientierenden Voruntersuchungen zu dieser Arbeit ergaben sich zwei Probleme, für die Lösungen gefunden werden mußten. Die wäßrige Aufarbeitung der Kupplungsansätze führte zur Freisetzung von Säurespuren, die zum Teil eine Isomerisierung des Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüsts der Produkte bewirkten. Hydrolyse mit 2 N Ammoniak verminderte das Ausmaß der Isomerisierung, verhinderte sie aber nicht. Das Entfernen der Magnesiumhalogenide durch Fällung als etherunlösliche Dioxan-Komplexe vor der Hydrolyse und Abtrennen der Niederschläge durch Filtrieren führten nach Hydrolyse zu Rohprodukten, in denen nach ¹H-NMR-Analyse die Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit unversehrt geblieben war.

Das zweite Problem ergab sich bei der Reinigungsdestillation der Kupplungsprodukte. Das übergegangene Material war wiederum teilweise oder vollständig zu Olefinen umgelagert. Restspuren des Nickel-Katalysators waren vermutlich hierfür verantwortlich. Diese ließen sich nach der Hydrolyse der Kupplungsansätze durch Ausschütteln der

Etherphase mit einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes von Ethylendiamintetraessigsäure (Titrplex III) weitgehend entfernen, so daß bei der raschen Destillation der Rohöle keine Isomerisierungen beobachtet wurden. Die länger andauernde thermische Belastung einer fraktionierenden Destillation an der Mikrospaltröhrkolonne überstanden die Kupplungsprodukte häufig nicht unbeschadet. Deshalb mußte oftmals auf ihre Hochreinigung und als Folge davon auch auf ihre Elementaranalyse verzichtet werden.

A. Arylhalogenide

Die Kupplung von (Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)magnesiumbromid (**1c**) mit Arylhalogeniden führte zu den Aryltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanen der Struktur **6**, während **3a** und Chlorbenzol **7** lieferten. Die Resultate sind in Tab. 1 zusammengestellt.



Tab. 1. Kupplungsprodukte von Arylhalogeniden mit **1c** und **3a** in Gegenwart von etwa 1% Ni(dppeCl₂)

| Arylhalogenid | Grignard-Verb. | Produkt | % Ausb. |
|---------------------------|----------------|-----------|---------|
| Chlorbenzol | 1c | 6a | 18 |
| Chlorbenzol ^{a)} | 1c | 6a | 19 |
| Brombenzol | 1c | 6a | 19 |
| 1,4-Dibrombenzol | 1c | 6b | 45 |
| 1,3-Dichlorbenzol | 1c | 6c | 53 |
| | | 6d | 2 |
| 1,2-Dichlorbenzol | 1c | 6e | 9 |
| 1,3,5-Trichlorbenzol | 1c | 6f | 6 |
| 2-Chlortoluol | 1c | 6g | 20 |
| Chlorbenzol | 3a | 7 | 9 |

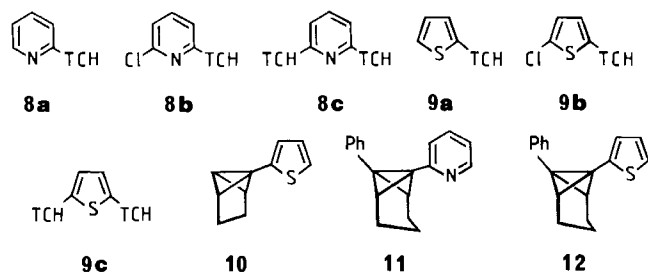
^{a)} Mit Bis(triphenylphosphan)nickeldichlorid als Katalysator.

Mit knapp 20% nimmt sich die Ausbeute an **6a** aus den Reaktionen von **1c** mit Chlor- oder Brombenzol recht bescheiden aus, besonders wenn man Kumadas Resultate von 70–90% für die Kupplung von Chlorbenzol mit *n*-Butyl- oder Cyclohexylmagnesiumbromid als Vergleich heranzieht¹²⁾. Zu beachten ist allerdings, daß auch in den Untersuchungen Kumadas Cyclopropylmagnesiumbromid mit Kupplungsergebnissen von 9 bzw. 37% mit Chlor- oder Brombenzol nur mäßige Ausbeuten ergab¹²⁾. Während sich 2-Chlortoluol in der Reaktion mit **1c** ähnlich verhält wie Chlorbenzol und 20% **6g** liefert, sinkt die Ausbeute an **6e** bei Verwendung von 1,2-Dichlorbenzol auf 9%, wobei nur eines der beiden Chloratome durch den Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-

hept-1-yl-Rest ersetzt wird. In 1,4-Dibrom- und 1,3-Dichlorbenzol sind hingegen unter Bildung von **6b** und **6c** beide Halogenatome austauschbar. Die Darstellung von **7** aus **3a** und Chlorbenzol gelang zwar nur in einer Ausbeute von 9%; die Umsetzung zeigt aber, daß die Nickel-katalysierte Kupplung von Grignard-Verbindungen auch zu Bicyclo[1.1.0]butanen führen kann, die an beiden Brückenkopfspositionen Substituenten tragen.

B. Heteroarylhalogenide

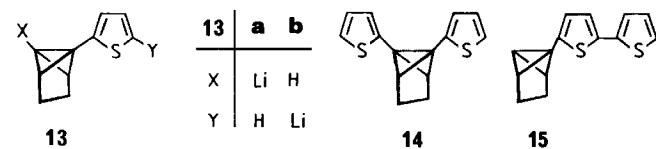
2-Chlorpyridin, 2,6-Dichlorpyridin, 2-Chlorthiophen und 2,5-Dichlorthiophen wurden mit Ni(dppf)Cl_2 als Katalysator mit **1c** und teilweise mit **2c** und mit **3a** zur Reaktion gebracht. Hierbei entstanden die Kupplungsprodukte **8–12** in den in Tab. 2 angegebenen Ausbeuten.



Tab. 2. Kupplungsprodukte von Heteroarylhalogeniden mit **1c**, **2c** und **3a** in Gegenwart von etwa 1% Ni(dppf)Cl_2

| Heteroarylhalogenid | Grignard-Verb. | Produkt | % Ausb. |
|---------------------|----------------|-----------|---------|
| 2-Chlorpyridin | 1c | 8a | 65 |
| 2,6-Dichlorpyridin | 1c | 8b | 36 |
| | | 8c | 31 |
| 2-Chlorthiophen | 1c | 9a | 62 |
| 2,5-Dichlorthiophen | 1c | 9b | 3 |
| | | 9c | 3 |
| 2-Chlorthiophen | 2c | 10 | 25 |
| 2-Chlorpyridin | 3a | 11 | 43 |
| 2-Chlorthiophen | 3a | 12 | 48 |

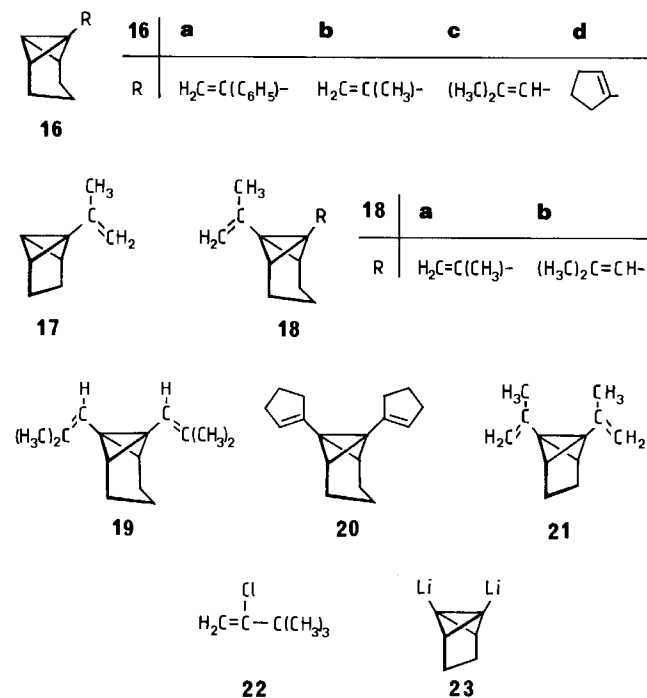
Während 2-Chlorpyridin, 2,6-Dichlorpyridin und auch 2-Chlorthiophen mit **1c** befriedigende Ausbeuten an Kupplungsprodukten erbrachten, war die Umsetzung von **1c** mit 2,5-Dichlorthiophen so langsam, daß nach 16 Stunden in siedendem Ether nur wenig Ausgangsmaterial reagiert hatte. Die Ausbeute an **9c** betrug nur 3%; die Ursachen hierfür sind nicht klar. In den NMR-Spektren des Vorlaufs der Reinigungsdestillation von **9c** waren intensive Signale zu erkennen, die auf **9b** deuteten. In einem weiteren Experiment wurde versucht, aus **10** über das Brückenkopf-metallierte Zwischenprodukt **13a** mit 2-Chlorthiophen zu **14** zu gelangen. Dieser Versuch nahm einen gänzlich anderen Verlauf



und lieferte zu 14% das Kupplungsprodukt **15**. Offensichtlich führt die Behandlung von **10** mit Butyllithium nicht zu **13a**, sondern zur Abspaltung des Protons am Heterocyclus zu **13b**.

C. Alkenylhalogenide

Die Nickel-katalysierte Kupplung von Alkenylhalogeniden mit Grignard-Verbindungen ist durch die Arbeiten Kumadas zu einer wichtigen Olefin-Synthese ausgebaut worden. Mit (Bicyclo[1.1.0]but-1-yl)magnesiumhalogeniden werden zahlreiche Brückenkopf-substituierte Vinylbicyclo[1.1.0]butan-Derivate leicht zugänglich. Über einige Reaktionen dieses Typs, die zu Ausgangsmaterialien für die Synthese von [1.1.1]Propellanen führten, haben wir vor kurzem berichtet¹⁵. Unsere Resultate, die die Vinylbicyclo[1.1.0]butane **16–21** lieferten, sind in Tab. 3 zusammengefaßt.



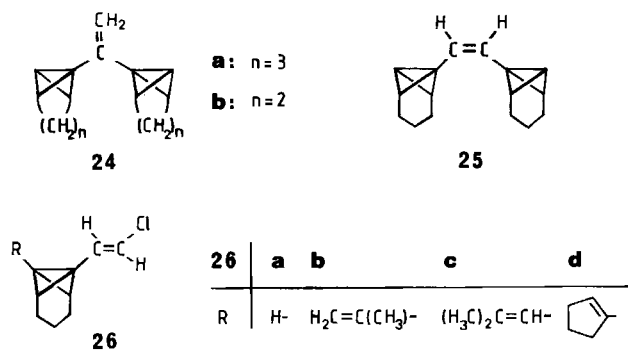
Wie Tab. 3 zeigt, lieferte die Nickel-katalysierte Kupplung von **1c** mit 1- oder 2-ständigen Vinylhalogeniden die entsprechenden Vinyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane **16a–d** in Ausbeuten von 39–70%. Mit 1-Chlor-1-cyclopenten verringert sich die Ausbeute auf 28%. Der Versuch, *tert*-Butylchloroethylen **22** mit **1c** zu koppeln, war gänzlich ohne Erfolg. Die sterische Belastung des Halogen-tragenden C-Atoms im Olefin vermindert also die Effektivität der Kupplung. Das Anheften von Substituenten an den zweiten Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopf der Grignard-Verbindungen **3b–d** und von **4** verhindert die Kupplung der Vinylhalogenide nicht und macht die Divinylbicyclo[1.1.0]butane **18–21** zugänglich. Zu erwähnen bleibt noch, daß der Versuch der Synthese von **21** über Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1,6-diyl)dilithium (**23**) mit zwei Äquivalenten Magnesiumbromid und 2-Brompropen wenig erfolgreich war und hauptsächlich nur unverbrauchtes Ausgangsmaterial lieferte.

Tab. 3. Kupplungsprodukte von Alkenylhalogeniden mit **1c**, **2c**, **3b–d** und **4** in Gegenwart von Ni(dppf)Cl_2 als Katalysator

| Alkenylhalogenid | Grignard-Verb. | Produkt | % Ausb. |
|-------------------------|----------------|------------|---------|
| 1-Chlor-1-phenylethylen | 1c | 16a | 39 |
| 2-Brompropen | 1c | 16b | 67 |
| 1-Chlor-2-methylpropen | 1c | 16c | 70 |
| 1-Chlor-1-cyclopenten | 1c | 16d | 28 |
| 2-Brompropen | 2c | 17 | 59 |
| 2-Brompropen | 3b | 18a | 56 |
| 1-Chlor-2-methylpropen | 3b | 18b | 16 |
| 1-Chlor-2-methylpropen | 3c | 19 | 71 |
| 1-Chlorcyclopenten | 3d | 20 | 18 |
| 2-Brompropen | 4 | 21 | 64 |

D. Alkenyldihalogenide

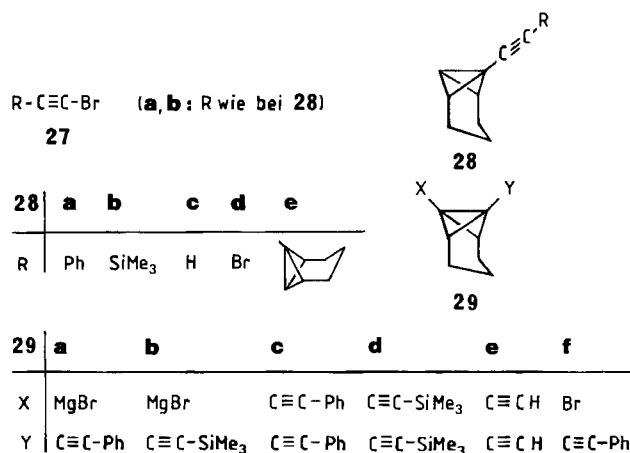
In 1,1-Dichlorethylen ließen sich sowohl mit **1c** als auch mit **2c** unter der Katalyse von Ni(dppf)Cl_2 beide Chloratome austauschen. **24a** und **b** entstanden in Ausbeuten von 41 bzw. 20%. Über die Bildung von **25** (Ausbeute 43%) aus (*E*)-1,2-Dichlorethylen und **1c** haben wir bereits berichtet¹⁵. Daneben wurden 5% an Monosubstitutionsprodukt **26a** isoliert. Durch Zufall entdeckten wir, daß die Kupplung von **1c** mit (*E*)-1,2-Dichlorethylen in Gegenwart von drei Mol-äquivalenten Dioxan (bezogen auf Magnesiumbromid) **26a** als Hauptprodukt (Ausbeute 27%) lieferte. Analog bildeten sich aus (*E*)-1,2-Dichlorethylen und **3b, c** und **d** die Vinylhalogenide **26b, c** und **d** in Ausbeuten von 34, 36 und 28%.



E. Alkinylbromide

Nur am Rande wird aus den Arbeiten Kumadas sichtbar, daß auch Alkinylbromide erfolgreich unter Nickel-Katalyse mit Grignard-Verbindungen gekuppelt werden können¹⁴. Die Alkinylbromide **27a** und **b** erbrachten mit **1c** in Gegenwart von Ni(dppf)Cl_2 die Alkine **28a** und **b** zu 48 und 58%. **28b** wurde durch wäßriges Alkali zu **28c** hydrolysiert, das zu 70% auch aus **26a** durch Chlorwasserstoff-Eliminierung mit BuLi erhalten wurde. **28c** ließ sich leicht in das Bromid **28d** überführen. **28d** konnte auch im Eintopfverfahren durch Entsilylierung von **28b** mit Methylolithium und Bromierung der Organolithium-Zwischenstufe mit 4-Toluolsulfonylbromid synthetisiert werden. Mit **1c** als Kupplungskomponente erhielt man aus **28d** zu 42% das Alkin **28e**. Die Derivate **28a** und **b** konnten über die Brückenkopflithierung mit BuLi und nachfolgende Behandlung mit

Magnesiumbromid in **29a** und **b** übergeführt werden; auch diese Materialien ergaben mit **27a** und **b** die Bisalkine **29c** und **d** in stark unterschiedlichen Ausbeuten von **4** bzw. 46%. Neben **29c** entstand in einer Halogen-Metall-Austauschreaktion zu 12% das Bromid **29f**. Bisalkin **29d** wurde ebenfalls durch Natronlauge zu **29e** (58%) hydrolysiert.



Schlußbemerkung

Durch die Kupplung einiger Bicyclo[1.1.0]but-1-yl-Grignard-Verbindungen mit Aryl-, Alkenyl- und Alkinylbromiden in Gegenwart von Ni(dppf)Cl_2 sind Bicyclo[1.1.0]butan-Derivate mit Aryl-, Vinyl- und Alkinresten am Brückenkopf leicht zugänglich geworden. Die Ausbeuten schwanken zwar über einen weiten Bereich; da wir uns in dieser Studie fast ausschließlich auf Ni(dppf)Cl_2 als Katalysator beschränkt haben, ist es durchaus wahrscheinlich, daß durch systematischen Einsatz anderer Katalysatoren in einzelnen Fällen bessere Resultate erzielt werden können.

Die Konstitution der neuen Verbindungen folgt zwingend aus den spektroskopischen Daten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

I. Ausgangsmaterialien

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**1a**)¹⁶, Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**2a**)¹⁷, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan¹⁸, [1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]nickeldichlorid (Ni(dppf)Cl_2)¹⁹, Bis(triphenylphosphan)nickeldichlorid [$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$]²⁰ und wasserfreies Magnesiumbromid²¹ wurden nach Literaturangaben dargestellt. *n*-Butyllithium (BuLi) wurde von der Chemetall GmbH, Frankfurt/Main, als 1.60 N Lösung in Hexan erworben. Die verwendeten Aryl- und Alkenylhalogenide waren kommerzielle Produkte. 1-Brom-2-phenylacetylen (**27a**)²², 1-Brom-2-(trimethylsilyl)acetylen (**27b**)²³ und 4-Toluolsulfonylbromid²⁴ (TsBr) erhielt man nach Literaturvorschriften.

II. Nickel-katalysierte Kupplungen: Allgemeine Arbeitsweise

40.0 ml (64.0 mmol) einer 1.60 M Lösung von BuLi in *n*-Hexan wurden i. Vak. vom Hexan befreit, und der ölige Rückstand wurde unter Eisbadkühlung in 35.0 ml wasserfreiem Ether aufgenommen. Zu dieser Lösung tropfte man 64.0 mmol des Bicyclo[1.1.0]butans, an dessen Brückenkopf die CC-Kupplung vorgenommen werden sollte (**1a, 2a** oder eines ihrer Derivate mit Substituenten am zweiten

Brückenkopf), und rührte 24–72 h bei Raumtemp. unter N₂. Das so erhaltene Bicyclo[1.1.0]but-1-yllithium (**1b**, **2b** oder ihre Derivate) in Ether versetzte man unter Eisbadkühlung mit 11.8 g (64.0 mmol) wasserfreiem Magnesiumbromid (MgBr₂) und rührte die Mischung 3 h bei Raumtemp. Die nun nahezu klare Lösung der Grignard-Verbindung (**1c**, **2c**, **3a–d**, **4**) tropfte man unter Rühren zu einer Lösung einer äquivalenten Menge (bezogen auf austauschfähiges Halogen) an Aryl-, Alkenyl- oder Alkinylhalogenid in 60 ml Ether, die auch 0.338 g (0.640 mmol) NidppeCl₂ enthielt und die im Eisbad gekühlt wurde. Nach 16 h bei Raumtemp. oder im 40°C-Bad fügte man zur Reaktionslösung 16.9 g (192 mmol, 16.4 ml) 1,4-Dioxan, saugte den weißen Niederschlag ab, wusch mehrfach mit Ether nach und tropfte unter Rühren zum Filtrat unter Eisbadkühlung 200 ml einer 2 N Ammoniaklösung. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase schüttelte man die Etherschicht mit 100 ml einer Lösung von Titriplex III (30 g Titriplex III in 1 l destilliertem Wasser), trocknete mit MgSO₄ und entfernte nach Abfiltrieren vom Trockenmittel das Solvens i. Vak. Der Rückstand wurde meist durch Kurzwegdestillation gereinigt. Versuche zur Hochreinigung der Kupplungsprodukte durch langsame, fraktionierende Destillation an der Mikrospaltrohrkolonne gelangen vielfach wegen partieller Isomerisierung zu olefinischem Material nicht. In solchen Fällen wurde auf die Elementaranalyse verzichtet.

III. Nickel-katalysierte Kupplung von Bicyclo[1.1.0]but-1-yl-Grignard-Verbindungen mit Arylhalogeniden

1. *1-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan* (**6a**)²⁴: 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi in Hexan, 1.50 g (15.9 mmol) **1a**, 2.95 g (16.0 mmol) MgBr₂, 1.80 g, (16.0 mmol) Chlorbenzol und 85.0 mg (0.161 mmol) NidppeCl₂ wurden, wie bei II. beschrieben, zur Reaktion gebracht und mit 4.10 ml (47.9 mmol) Dioxan aufgearbeitet. Die Metallierung von **1a** erfolgte innerhalb 48 h, die Kupplung wurde unter Rückfluß durchgeführt. Die Destillation des Rohprodukts lieferte bei 35–40°C (Bad)/0.001 Torr 500 mg (18%) **6a** als farblose Flüssigkeit, deren ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren mit denen authentischen Materials übereinstimmten^{24,25}.

Ein zweiter Ansatz gleicher Größe mit 105 mg (0.160 mmol) (Ph₃P)₂NiCl₂ als Katalysator erbrachte 510 mg (19%) **6a**. Ein dritter Ansatz, der analog zum erstbeschriebenen Versuch mit 2.51 g (16.0 mmol) Brombenzol durchgeführt wurde, lieferte 520 mg (19%) **6a**.

2. *1,4-Di(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)benzol* (**6b**): 20.0 ml (32.0 mmol) BuLi, 3.00 g (31.9 mmol) **1a**, 6.00 g (32.6 mmol) MgBr₂, 3.70 g (15.7 mmol) 1,4-Dibrombenzol und 170 mg (0.322 mmol) NidppeCl₂ wurden gemäß II. in siedendem Ether zur Reaktion gebracht. Nach Zusatz von 8.20 ml (95.8 mmol) 1,4-Dioxan wurde aufgearbeitet. Die Destillation des Rohmaterials erbrachte bei 110–115°C (Bad)/10⁻⁶ Torr 1.87 g (45%) **6b** als zähes Öl, das zu einer farblosen Kristallmasse vom Schmp. 63–65°C erstarrte. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 (enges m, 12H, 3', 4', 5', 3'', 4'', 5''-H₂), 1.73 (t, J = 3 Hz, 2H, 7', 7''-H), 2.95 (m, 4H, 2', 6', 2'', 6''-H), 7.08 (s, 4H, 2-, 3-, 5-, 6-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.59 (t, C-3', -5', -3'', -5''), 20.99 (t, C-4', -4''), 21.05 (d, C-7', -7''), 22.56 (s, C-1', -1''), 41.47 (d, C-2', -6', -2'', -6''), 125.15 (d, C-2, -3, -5, -6), 137.09 (s, C-1, -4). — MS (70 eV): m/z (%) = 262 (2) [M⁺], 169 (89), 154 (100), 141 (66), 128 (57), 115 (42), 91 (66), 86 (39), 84 (61), 79 (50), 77 (41). C₂₀H₂₂ Ber. 262.17215 Gef. 262.171 (MS)

3. *1,3-Di(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)benzol* (**6c**): Das aus 20.0 ml (32.0 mmol) BuLi, 3.00 g (31.9 mmol) **1a** und 6.00 g (32.6 mmol) MgBr₂ gemäß II. gewonnene Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-ylmagnesiumbromid (**1c**) tropfte man in eine Lösung von 2.35 g (16.0 mmol) 1,3-Dichlorbenzol und 170 mg (0.322 mmol) NidppeCl₂ in Ether und rührte die Mischung 16 h unter Rückfluß. Nach Zusatz

von 8.20 ml (95.8 mmol) 1,4-Dioxan wurde wie bei II. aufgearbeitet. Die Destillation des Rohöls bei 10⁻⁶ Torr lieferte bei 65–70°C (Bad) 80 mg (2.5%) *1-Chlor-3-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)benzol* (**6d**) als farblose Flüssigkeit und bei 115–120°C (Bad) 2.20 g (53%) **6c** als blaßgelbes Öl.

6c: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (m, 12H, 3', 4', 5', 3'', 4'', 5''-H₂), 1.80 (t, J = 3 Hz, 2H, 7', 7''-H), 2.98 (m, 4H, 2', 6', 2'', 6''-H), 6.80–7.20 (m, 4H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.59 (t, C-3', -5', -3'', -5''), 21.02 (t, C-4', -4''), 21.38 (d, C-7', -7''), 22.63 (s, C-1', -1''), 41.37 (d, C-2', -6', -2'', -6''), 121.61 (d, C-4, -6), 121.94 (d, C-5), 127.97 (d, C-2), 140.63 (s, C-1, -3). — MS (70 eV): m/z (%) = 262 (7) [M⁺], 204 (67), 189 (40), 176 (40), 169 (100), 153 (40), 141 (80), 128 (40), 115 (40), 91 (60).

C₂₀H₂₂ Ber. 262.17215 Gef. 262.170 (MS)

6d: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (m, 6H, 3', 4', 5'-H₂), 1.83 (t, J = 3 Hz, 1H, 7'-H), 2.93 (m, 2H, 2', 6'-H), 6.98–7.18 (m, 4H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.45 (t, C-3', -5'), 21.02 (t, C-4'), 21.38 (d, C-7'), 22.29 (s, C-1'), 41.68 (d, C-2', -6'), 123.09, 124.52, 125.15, 129.18 (4 d, Aromaten-C), 133.47, 142.58 (2 s, Aromaten-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 204 (33) [M⁺], 189 (16), 169 (40), 154 (66), 146 (30), 128 (30), 91 (100), 79 (60).

C₁₃H₁₃³⁵Cl Ber. 204.07058 Gef. 204.069 (MS)

4. *1-Chlor-2-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)benzol* (**6e**): 20.0 ml (32.0 mmol) BuLi, 3.00 g (31.9 mmol) **1a**, 6.00 g (32.6 mmol) MgBr₂, 2.35 g (16.0 mmol) 1,2-Dichlorbenzol und 170 ml (0.322 mmol) NidppeCl₂ wurden gemäß II. zur Reaktion gebracht. Zur Kupplung wurde die Mischung 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 8.20 ml (95.8 mmol) 1,4-Dioxan und der bei II. angegebenen Aufarbeitung erhielt man aus dem Rohöl bei 65–70°C (Bad)/10⁻⁶ Torr 0.310 g (9%) **6e** als blaßgelbe Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.48 (m, 6H, 3', 4', 5'-H₂), 2.08 (t, J = 3 Hz, 1H, 7'-H), 2.76 (m, 2H, 2', 6'-H), 6.95–7.35 (m, 4H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.81 (d, C-7'), 20.32 (t, C-3', -5'), 20.59 (s, C-1'), 20.89 (t, C-4'), 44.46 (d, C-2', -6'), 126.30, 126.73, 129.27, 129.46 (4 d, Aromaten-C), 135.57, 137.97 (2 s, Aromaten-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 204 (55) [M⁺], 189 (30), 169 (80), 141 (75), 105 (75), 91 (100), 79 (85).

C₁₃H₁₃³⁵Cl Ber. 204.07058 Gef. 204.071 (MS)

5. *1-Chlor-3,5-di(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)benzol* (**6f**): 25.0 ml (40.0 mmol) BuLi, 3.75 g (39.8 mmol) **1a**, 7.40 (40.2 mmol) MgBr₂, 1.81 g (9.98 mmol) 1,3,5-Trichlorbenzol und 210 mg (0.398 mmol) NidppeCl₂ wurden, wie bei II. angegeben, zur Reaktion gebracht. Die Mischung wurde unter Zusatz von 10.2 ml (119 mmol) 1,4-Dioxan aufgearbeitet. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile aus dem Rohöl (Bad 50°C, 0.001 Torr) kristallisierten bei Zugabe von Ether zum Rückstand 200 mg (6.8%) farblose Kristalle vom Schmp. 70–75°C, deren NMR-Spektren auf **6f** deuteten, die aber auch noch einige weitere Signale geringer Intensität von Verbindungen unbekannter Konstitution enthielten. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 (m, 12H, 3', 4', 5', 3'', 4'', 5''-H₂), 1.78 (t, J = 3 Hz, 2H, 7', 7''-H), 2.98 (m, 4H, 2', 6', 2'', 6''-H), 6.85 (m, 3H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.63 (t, C-3', -5', -3'', -5''), 21.05 (t, C-4', -4''), 21.38 (d, C-7', -7''), 22.68 (s, C-1', -1''), 41.53 (d, C-2', -6', -2'', -6''), 122.58 (d, C-2, C-6), 131.73 (d, C-4), 137.63 (s, C-1), 140.54 (s, C-3, -5).

6. *1-Methyl-2-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)benzol* (**6g**): 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 6.00 g (63.7 mmol) **1a**, 11.8 g (64.1 mmol) MgBr₂, 7.60 g (60.0 mmol) 2-Chlortoluol und 340 mg (0.644 mmol) NidppeCl₂ wurden gemäß II. zur Reaktion gebracht, wobei die Kupplung in siedendem Ether vorgenommen wurde. Aufarbeitung unter Zusatz von 16.4 ml (191.7 mmol) 1,4-Dioxan lieferte nach Destillation des Rohöls 2.20 g (20%) **6g** als farblose Flüssigkeit vom

Sdp. 40–45°C (Bad)/0.001 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.48 (m, 6H, 3', 4', 5'-H₂), 1.95 (t, J = 3 Hz, 1H, 7'-H), 2.45 (s, 3H, CH₃), 2.60 (m, 2H, 2', 6'-H), 6.90–7.18 (m, 4H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.45 (d, C-7'), 20.54 (t, C-3', -5'), 20.69 (q, CH₃), 21.02 (t, C-4'), 21.02 (s, C-1'), 44.83 (d, C-2', -6'), 125.64, 125.82, 126.79, 129.73 (4 d, Aromaten-C), 138.12, 138.96 (2 s, Aromaten-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 184 (1) [M⁺], 148 (29), 119 (6), 105 (100), 91 (19), 79 (10), 77 (11).

C₁₄H₁₆ Ber. 184.1252 Gef. 184.127 (MS)

7. 1,7-Diphenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (7): Das nach einer Reaktionszeit von 2 d aus 9.00 ml (14.4 mmol) BuLi und 2.30 g (13.5 mmol) **6a** erzeugte 7-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yllithium wurde gemäß II. mit 2.65 g (14.4 mmol) MgBr₂, 1.46 g (13.0 mmol) Chlorbenzol und 85.0 mg (161 mmol) NidppeCl₂ in siedendem Ether zur Reaktion gebracht. Nach Zusatz von 3.70 ml (43.2 mmol) 1,4-Dioxan wurde aufgearbeitet. Aus dem Rohöl destillierten bei 90–100°C (Bad)/10⁻⁶ Torr 300 mg (9.4%) **7** als farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20–1.73 (m, 6H, 3-, 4-, 5-H₂), 3.45 (m, 2H, 2-, 6-H), 7.03 (m, 10H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.93 (t, C-3, -5), 21.02 (t, C-4), 36.29 (s, C-1, -7), 41.44 (d, C-2, -6), 124.91, 125.18, 128.03 (3 d, Aromaten-C), 136.99 (s, Aromaten-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 246 (20) [M⁺], 228 (15), 214 (30), 195 (15), 155 (50), 142 (40), 129 (60), 118 (50), 115 (60), 105 (50), 91 (100).

C₁₉H₁₈ Ber. 246.14085 Gef. 246.144 (MS)

IV. Nickel-katalysierte Kupplung von Bicyclo[1.1.0]but-1-yl-Grignard-Verbindungen mit einigen Heteroarylhalogeniden

1. 2-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)pyridin (**8a**): 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 6.00 g (63.7 mmol) **1a**, 11.8 g (64.1 mmol) MgBr₂, 6.80 g (59.9 mmol) 2-Chlorpyridin und 340 mg (0.644 mmol) NidppeCl₂ wurden gemäß II. umgesetzt und in siedendem Ether gekuppelt. Zusatz von 16.4 ml (192 mmol) 1,4-Dioxan und die bei II. angegebene Aufarbeitung lieferten nach Destillation des Rohöls 6.70 g (65%) **8a** als hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 50–55°C (Bad)/0.001 Torr, die sich bei Luftzutritt grün färbte. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (m, 6H, 3', 4', 5'-H₂), 1.92 (t, 1H, J = 3 Hz, 7'-H), 3.27 (m, 2H, 2', 6'-H), 6.78–7.64 (m, 3H, 3-, 4-, 5-H), 8.33–8.50 (m, 1H, 6-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.60 (t, C-3', -5'), 20.88 (t, C-4'), 23.88 (d, C-7'), 24.15 (s, C-1'), 42.55 (d, C-2', -6'), 119.22, 119.49, 135.46, 148.84 (4 d, Pyridin-C), 160.87 (s, C-2). — MS (70 eV): m/z (%) = 171 (64) [M⁺], 170 (100), 156 (40), 144 (30), 143 (21), 134 (13), 93 (14), 91 (7), 78 (30).

2. 2-Chlor-6-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)pyridin (**8b**) und 2,6-Di(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)pyridin (**8c**): Das aus 20.0 ml (32.0 mmol) BuLi, 3.00 g (31.9 mmol) **1a** und 6.00 g (32.6 mmol) MgBr₂ gemäß II. gewonnene **1c** wurde mit 2.20 g (14.9 mmol) 2,6-Dichlorpyridin und 170 mg (0.322 mmol) NidppeCl₂ in Ether 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 8.20 ml (95.8 mmol) 1,4-Dioxan erhielt man nach der bei II. angegebenen Aufarbeitung ein braunes Rohöl, aus dem sich bei der Destillation bei 10⁻⁶ Torr zwei Produkte isolieren ließen. Bei 75–80°C (Bad) gingen 1.10 g (36%) **8b**, bei 95–105°C (Bad) 1.20 g (31%) **8c** über.

8b: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.48 (m, 6H, 3', 4', 5'-H₂), 2.00 (t, J = 3 Hz, 1H, 7'-H), 3.28 (m, 2H, 2', 6'-H), 6.38–7.10 (m, 2H, 3-, 5-H), 7.23–7.53 (m, 1H, 4-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.57 (t, C-3', -5'), 20.81 (t, C-4'), 24.08 (s, C-1'), 25.44 (d, C-7'), 43.16 (d, C-2', -6'), 117.85 (d, C-5), 119.43 (d, C-3), 138.18 (d, C-4), 150.59, 162.50 (2 s, C-2, -6). — MS (70 eV): m/z (%) = 207 (21), 206 (43), 205 (71) [M⁺], 204 (100), 190 (75), 177 (25), 164 (25), 154 (30), 127 (30).

C₁₂H₁₁³⁵CIN [M⁺ - 1] Ber. 204.05799 Gef. 204.057 (MS)

8c: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.48 (m, 12H, 3', 4', 5', 3'', 4'', 5''-H₂), 1.80 (t, J = 3 Hz, 2H, 7', 7''-H), 3.25 (m, 4H, 2', 6', 2'', 6''-H), 6.72–7.40 (A₂B-System, 3-, 4-, 5-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.72 (t, C-3', -5', -3'', -5''), 20.96 (t, C-4', -4''), 23.38 (d, C-7', -7''), 24.41 (s, C-1', -1''), 42.50 (d, C-2', -6', -2'', -6''), 115.25 (d, C-3, C-5), 135.33 (d, C-4), 160.08 (s, C-2, C-6).

C₁₉H₂₁N Ber. 263.16740 Gef. 263.168 (MS)

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **8c** waren in geringer Intensität auch die Signale von **8b** zu erkennen.

3. 2-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)thiophen (**9a**): 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 6.00 g (63.7 mmol) **1a**, 11.8 g (64.1 mmol) MgBr₂, 7.10 g (59.9 mmol) 2-Chlorthiophen und 340 mg (0.644 mmol) NidppeCl₂ wurden gemäß II. umgesetzt und zur Kupplung in siedendem Ether erhitzt. Nach Zusatz von 16.4 ml (192 mmol) 1,4-Dioxan wurde wie bei II. aufgearbeitet. Die Destillation des Rückstands ergab 6.50 g (62%) **9a** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 55–60°C (Bad)/0.001 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (m, 6H, 3', 4', 5'-H₂), 1.78 (t, J = 3 Hz, 1H, 7'-H), 2.90 (m, 2H, 2', 6'-H), 6.70–7.03 (m, 3H, 3-, 4-, 5-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.21 (t, C-4'), 20.36 (t, C-3', -5'), 20.82 (s, C-1'), 21.35 (d, C-7'), 44.23 (d, C-2', -6'), 121.23, 122.12, 126.77 (3 d, C-3, -4, -5), 144.88 (s, C-2). — MS (70 eV): m/z (%) = 176 (100) [M⁺], 161 (66), 148 (55), 135 (28), 115 (22), 97 (33), 91 (33).

4. 2-Chlor-5-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)thiophen (**9b**) und 2,5-Di(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)thiophen (**9c**): 20 ml (32.0 mmol) BuLi, 3.00 g (31.9 mmol) **1a**, 6.00 g (32.6 mmol) MgBr₂, 4.60 g (30.1 mmol) 2,5-Dichlorthiophen und 170 mg (0.322 mmol) NidppeCl₂ wurden, wie bei II. beschrieben, analog zu IV.2. zur Reaktion gebracht. Nach Zusatz von 8.20 ml (95.8 mmol) 1,4-Dioxan wurde entsprechend aufgearbeitet. Das Rohöl enthielt vorwiegend Ausgangsmaterial. Die Destillation bei 10⁻⁶ Torr erbrachte bei 70–75°C (Bad) 200 mg (3.2%) einer Flüssigkeit, deren Spektren auf **9b** als Hauptkomponente deuteten. Bei 90–100°C gingen 260 mg (3.2%) **9c** als farblose Flüssigkeit über.

9b: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 (m, 6H, 3', 4', 5'-H₂), 1.80 (t, J = 3 Hz, 1H, 7'-H), 2.85 (m, 2H, 2', 6'-H), 6.40–7.00 (m, 2H, 3-H, 4-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.35 (t, C-3', -5'), 20.48 (t, C-4'), 20.48 (s, C-1'), 21.66 (d, C-7'), 44.43 (d, C-2', -6'), 121.64, 125.97 (2 d, C-4, -3), 128.09, 144.12 (2 s, C-2, -5).

C₁₁H₁₁³⁵ClS Ber. 210.0270 Gef. 210.034 (MS)

9c: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 (m, 12H, 3', 4', 5', 3'', 4'', 5''-H₂), 1.78 (t, J = 3 Hz, 2H, 7', 7''-H), 2.88 (m, 4H, 2', 6', 2'', 6''-H), 6.55 (s, 2H, 3-, 4-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.51 (s, C-1', -1''), 20.48 (t, C-3', -5', -3'', -5''), 20.87 (t, C-4', -4''), 20.87 (d, C-7', -7''), 44.28 (d, C-2, -6', -2'', -6''), 122.52 (d, C-3, -4), 141.21 (s, C-2, -5). — MS (70 eV): m/z (%) = 268 (25) [M⁺], 232 (100), 210 (58), 204 (49), 189 (91), 182 (38), 175 (85), 161 (64), 147 (42), 121 (82), 115 (40), 111 (62), 91 (82), 79 (76).

C₁₈H₂₀S Ber. 268.12857 Gef. 268.131 (MS)

5. 2-(Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yl)thiophen (**10**): 20 ml (32.0 mmol) BuLi und 2.56 g (31.9 mmol) **2a** reagierten gemäß II. innerhalb 16 h bei Raumtemp. zu Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yllithium (**2b**). Die Umsetzung von **2b** mit 6.00 g (32.6 mmol) MgBr₂, 3.80 g (32.0 mmol) 2-Chlorthiophen und 170 mg (0.322 mmol) NidppeCl₂ entsprechend II., und die nach Zusatz von 8.20 ml (95.8 mmol) 1,4-Dioxan dort angegebene Aufarbeitung führten zu einem Rohmaterial, aus dem bei 30°C (Bad)/0.001 Torr 1.28 g (25%) **10** als farblose Flüssigkeit herausdestilliert wurden. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45–1.64 (AA'BB'-System, 3', 4'-H₂), 2.15 (enges m, 1H, 6'-H), 2.53 (enges m, 2H, 2', 5'-H), 6.70–7.03 (m, 3H, 3-, 4-, 5-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.78 (s, C-1'), 15.87 (d, C-6'), 25.87

(m, C-3', -4'), 39.80 (d, C-2', -5'), 122.16, 123.85, 126.76 (3 d, C-5, -3, -4), 140.66 (s, C-2). — MS (70 eV): m/z (%) = 163 (100) [M^+], 161 (67), 147 (40), 135 (16), 129 (26), 128 (53), 115 (17), 97 (28), 77 (12), 45 (14).

C₁₀H₁₀S Ber. 162.05032 Gef. 162.049 (MS)

6. 2-(7-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)pyridin (**11**): 7.50 ml (12.0 mmol) BuLi, 2.00 g (11.7 mmol) **6a**, 2.21 g (12.0 mmol) MgBr₂, 1.30 g (11.4 mmol) 2-Chlorpyridin und 63.0 mg (0.119 mmol) NidppeCl₂ wurden gemäß II. umgesetzt. Nach Zugabe von 2.90 ml (33.9 mmol) 1,4-Dioxan wurde, wie dort beschrieben, aufgearbeitet. Nach Auflösen des Rohmaterials in wenig Ether kristallisierten beim Abkühlen 1.20 g (43%) **11** als farbloser Feststoff vom Schmp. 130–133 °C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35–1.85 (m, 6H, 3', 4', 5'-H₂), 3.75 (enges m, 2H, 2', 6'-H), 6.65–7.40 (m, 8H, Aromaten- und Pyridin-H), 8.27 (m, 1H, 6-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.96 (t, C-3', -4', -5'), 37.41 (s, C-7'), 39.32 (s, C-1''), 42.40 (d, C-2', -6'), 119.25, 119.39, 125.31, 127.91, 135.39, 149.08 (6 d, Aromaten- und Pyridin-C), 136.36, 157.17 (2 s, C-1'', -2). — MS (70 eV): m/z (%) = 247 (90) [M^+], 246 (100), 217 (34), 218 (36).

C₁₈H₁₇N (247.3) Ber. C 87.41 H 6.93 N 5.66
Gef. C 86.87 H 6.76 N 5.60
Ber. 246.12827 Gef. 246.130 (MS)

7. 2-(7-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)thiophen (**12**): 7.50 ml (12.0 mmol) BuLi, 2.00 g (11.7 mmol) **6a**, 2.21 g (12.0 mmol) MgBr₂, 1.36 g (11.5 mmol) 2-Chlorthiophen und 63 mg (0.119 mmol) NidppeCl₂ wurden gemäß II. zur Reaktion gebracht. Der Ansatz wurde nach Zugabe von 2.90 ml (33.9 mmol) 1,4-Dioxan, wie dort beschrieben, aufgearbeitet. Bei der Destillation des Rohprodukts erhielt man 1.40 g (48%) **12** als gelbes Öl vom Sdp. 105–110 °C (Bad)/10⁻⁶ Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45–1.75 (m, 6H, 3', 4', 5'-H₂), 3.38 (enges m, 2H, 2', 6'-H), 6.55–6.88 (m, 3H, 3-, 4-, 5-H), 7.08 (s, 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.78 (t, C-3', -5'), 20.87 (t, C-4'), 33.41, 35.80 (2 s, C-7', -1' oder umgekehrt), 44.13 (d, C-2', -6'), 121.70, 122.13, 127.00 (3 d, Thiophen-C), 125.03 (3 C), 127.94 (2 C) (2 d, Aromaten-C), 136.21, 140.72 (2 s, C-1'', -1 oder umgekehrt). — MS (70 eV): m/z (%) = 252 (100) [M^+], 224 (37), 216 (17), 150 (53), 91 (33).

C₁₇H₁₆S Ber. 252.09727 Ber. 252.098 (MS)

8. (Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yl)-2,2'-bithiophen (**15**): 5.73 ml (9.17 mmol) BuLi und 1.20 g (7.40 mmol) **10** wurden gemäß II. metalliert, und das Zwischenprodukt wurde, wie dort angegeben, mit 1.69 g (9.18 mmol) MgBr₂, 1.09 g (9.19 mmol) 2-Chlorthiophen und 85 mg (0.161 mmol) NidppeCl₂ umgesetzt. Nach Zugabe von 2.35 ml (27.5 mmol) 1,4-Dioxan lieferte die übliche Aufarbeitung ein Rohöl, aus dem bei 110–130 °C (Bad)/10⁻⁶ Torr 310 mg (14%) **15** als gelbes Öl herausdestilliert wurden. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (m, 4H, 3', 4'-H₂), 2.18 (enges m, 1H, 6''-H), 2.45 (enges m, 2H, 2'', 5''-H), 6.55–7.26 (m, 5H, Thienyl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.11 (s, C-1''), 16.66 (d, C-6''), 25.84 (m, C-3'', -4''), 40.10 (d, C-2'', -5''), 122.82, 123.58, 123.64, 124.55, 127.61 (5 d, Thienyl-C), 134.09, 137.75, 140.72 (3 s, Thienyl-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 244 (54) [M^+], 229 (15), 178 (16), 166 (36), 162 (38), 161 (15), 147 (20), 128 (24), 121 (17), 111 (100), 97 (18).

V. Nickel-katalysierte Kupplung von Bicyclo[1.1.0]but-1-yl-Grignard-Verbindungen mit Alkynylhalogeniden

1. Phenyl-1-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethylen (**16a**): 50.0 ml (80.0 mmol) BuLi, 7.50 g (79.7 mmol) **1a**, 14.7 g (79.8 mmol) MgBr₂, 11.3 g (81.5 mmol) 1-Chlor-1-phenylethylen und 425 mg (0.805 mmol) NidppeCl₂ brachte man gemäß II. zur Reaktion und arbeitete nach Zusatz von 21.0 ml (245 mmol) 1,4-Dioxan auf. Die Destillation des Rohöls erbrachte 6.10 g (39%) **16a** als farblose Flüssig-

keit vom Sdp. 50–55 °C (Bad)/0.01 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.41 (enges m, 6H, 3', 4', 5'-H₂), 1.85 (t, J = 3 Hz, 1H, 7'-H), 2.60 (enges m, 2H, 2', 6'-H), 5.05 (enges m, 2H, =CH₂), 7.22 (s, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.42 (d, C-7'), 20.51 (t, C-3', -5'), 20.90 (t, C-4'), 24.17 (s, C-1'), 41.86 (d, C-2', -6'), 111.07 (t, =CH₂), 127.21, 127.34, 127.97 (3 d, Aromaten-C), 140.84, 148.26 (2 s, C=CH₂, C-1). — MS (70 eV): m/z (%) = 196 (96) [M^+], 181 (42), 167 (51), 155 (32), 141 (26), 118 (100), 105 (27), 103 (59), 91 (43), 77 (49).

C₁₅H₁₆ Ber. 196.1252 Gef. 196.124 (MS)

2. 1-(2-Propenyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**16b**): Die Reaktion von 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 6.00 g (63.7 mmol) **1a**, 11.8 g (64.1 mmol) MgBr₂, 7.70 g (63.6 mmol) 2-Brompropen und 340 mg (0.644 mmol) NidppeCl₂, durchgeführt gemäß II. und nach Zusatz von 16.4 ml (192 mmol) 1,4-Dioxan, wie dort angegeben, aufgearbeitet, lieferte bei der Destillation des Rohprodukts 5.73 g (67%) **16b** als farbloses Öl vom Sdp. 20–30 °C (Bad)/0.01 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (enges m, 6H, 3-, 4-, 5-H₂), 1.48 (t, J = 3 Hz, 1H, 7-H), 1.68 (verbr. s, 3H, CH₃), 2.65 (enges m, 2H, 2-, 6-H), 4.65 und 4.78 (2 enge m, 2H, =CH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.99 (d, C-7), 19.32 (q, CH₃), 20.78 (t, C-3, -5), 20.99 (t, C-4), 25.14 (s, C-1), 41.53 (d, C-2, -6), 108.56 (t, =CH₂), 143.57 (s, C=CH₂). — MS (70 eV): m/z (%) = 134 (43) [M^+], 119 (71), 105 (28), 91 (100), 79 (43), 77 (40).

C₁₀H₁₄ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.56 H 10.80
Ber. 134.10995 Gef. 134.109 (MS)

3. 1-(2-Methyl-1-propenyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**16c**): 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 6.00 g (63.7 mmol) **1a**, 11.8 g (64.1 mmol) MgBr₂, 5.80 g (64.1 mmol) 1-Chlor-2-methylpropen und 340 mg (0.644 mmol) NidppeCl₂ brachte man gemäß II. zur Reaktion. Nach Zusatz von 16.4 ml (192 mmol) 1,4-Dioxan arbeitete man wie dort auf und isolierte bei der Destillation des Rohmaterials 6.64 g (70%) **16c** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 25–30 °C (Bad)/0.01 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (m, 7H, 3-, 4-, 5-H₂, 7-H), 1.73, 1.83 (2 s, je 3H, CH₃), 2.50 (enges m, 2H, 2-, 6-H), 5.25 (enges m, 1H, =CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.90 (d, C-7), 19.17 (q, CH₃), 19.59 (s, C-1), 20.81 (t, C-3, -5), 21.23 (t, C-4), 25.47 (q, CH₃), 44.62 (d, C-2, -6), 123.18 (d, =CH), 133.27 (s, =C). — MS (70 eV): m/z (%) = 148 (44) [M^+], 133 (55), 105 (100), 79 (77), 69 (66), 55 (55).

C₁₁H₁₆ (148.3) Ber. C 89.12 H 10.88 Gef. C 88.58 H 10.74
Ber. 148.1252 Gef. 148.124 (MS)

4. 1-(1-Cyclopenten-1-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**16d**): 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 6.00 (63.7 mmol) **1a**, 11.8 (64.1 mmol) MgBr₂, 6.50 g (63.4 mmol) 1-Chlor-1-cyclopenten und 340 mg (0.644 mmol) NidppeCl₂ brachte man gemäß II. in siedendem Ether zur Reaktion. Die Aufarbeitung erfolgte nach Zusatz von 16.4 ml (192 mmol) 1,4-Dioxan, wie dort angegeben. Die Destillation des Rohöls lieferte bei 25–30 °C (Bad)/0.001 Torr 2.81 g (28%) **16d** als blaßgelbe Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (m, 7H, 3-, 4-, 5-H₂, 7-H), 1.58–2.53 (m, 6H, 3', 4', 5'-H₂), 2.63 (m, 2H, 2-, 6-H), 5.40 (enges m, 1H, 2'-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.33 (d, C-7), 20.69 (s, C-1), 20.93 (t, C-3, -5), 21.17 (t, C-4), 23.63 (t, C-4'), 32.65, 32.99 (2 t, C-3', -5' oder umgekehrt), 42.59 (d, C-2, -6), 122.70 (d, C-2'), 142.48 (s, C-1'). — MS (70 eV): m/z = 160 (6) [M^+], 124 (12), 102 (6), 91 (12), 79 (25), 67 (100).

C₁₂H₁₆ Ber. 160.12520 Gef. 160.123 (MS)

5. 1-Isopropenyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**17**): Das aus 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi und 5.12 g (63.9 mmol) **2a** erhaltene **2b** wurde gemäß II. mit 11.8 g (64.1 mmol) MgBr₂, 7.74 g (64.0 mmol) 2-Brompropen und 340 mg (0.644 mmol) NidppeCl₂ umgesetzt. Nach Zusatz von 16.4 ml (192 mmol) 1,4-Dioxan erbrachte die bei II.

angegebene Aufarbeitung ein Rohöl, dessen Destillation bei 35–40°C (Bad)/14 Torr 4.51 g (59%) **17** als farblose Flüssigkeit lieferte. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.36 (m, 4H, 3-, 4-H₂), 1.73 (verbr. s, 3H, CH₃), 1.84 (enges m, 1H, 6-H), 2.36 (enges m, 2H, 2-, 5-H), 4.69 und 4.80 (2 enge m, je 1H, =CH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.72 (d, C-6), 20.72 (q, CH₃), 22.44 (s, C-1), 25.84 (m, C-3, -4), 36.95 (d, C-2, -5), 108.62 (t, =CH₂), 140.63 (s, =C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 120 (29) [M⁺], 119 (9), 105 (100), 103 (14), 92 (14), 91 (53), 79 (59), 78 (29), 77 (38).

C₉H₁₂ (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.58 H 10.12
Ber. 120.0939 Gef. 120.093 (MS)

6. *1,7-Diisopropenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (18a)*: 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi und 2.10 g (15.6 mmol) **16b** wurden nach 2 d bei Raumtemp. gemäß II. mit 2.95 g (16.0 mmol) MgBr₂, 1.88 g (15.5 mmol) 2-Brompropen und 85.0 mg (0.161 mmol) NidppeCl₂ umgesetzt. Nach Zusatz von 4.10 ml (47.9 mmol) 1,4-Dioxan lieferte die bei II. angegebene Aufarbeitung ein gelbes Rohöl, dessen Destillation bei 45–50°C (Bad)/0.01 Torr 1.50 g (56%) **18a** als farblose Flüssigkeit erbrachte, die zu einer farblosen Kristallmasse vom Schmp. 40–43°C erstarrte. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (m, 6H, 3-, 4-, 5-H₂), 1.63 (enges m, 6H, CH₃), 2.93 (m, 2H, 2-, 6-H), 4.73 (enges m, 4H, =CH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.96 (q, CH₃), 20.89 (t, C-4), 21.11 (t, C-3, -5), 34.74 (s, C-1, -7), 41.49 (d, C-2, -6), 108.86 (t, =CH₂), 141.51 (s, H₂C=C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 174 (88) [M⁺], 159 (100), 145 (50), 131 (62), 105 (62), 91 (65).

C₁₃H₁₈ Ber. 174.14085 Gef. 174.142 (MS)

7. *1-Isopropenyl-7-(2-methyl-1-propenyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (18b)*: 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi und 2.14 g (15.9 mmol) **16b** hielt man, wie bei II. beschrieben, 2 d bei Raumtemp. und fügte dann 2.95 (16.0 mmol) MgBr₂, 1.45 g (16.0 mmol) 1-Chlor-2-methyl-1-propen und 85.0 mg (0.161 mmol) NidppeCl₂ hinzu. Nach Zusatz von 4.10 ml (47.9 mmol) 1,4-Dioxan lieferte die bei II. angegebene Aufarbeitung ein Rohprodukt, aus dem bei 25–30°C (Bad)/0.01 Torr 480 mg (16%) **18b** herausdestilliert wurden. Ein zweiter Ansatz gleicher Größe erbrachte **18b** in einer Ausb. von 14%. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 (m, 6H, 3-, 4-, 5-H₂), 1.58, 1.73, 1.83 (3 s, je 3H, CH₃), 2.70 (m, 2H, 2-, 6-H), 4.70 (enges m, 2H, C=CH₂), 5.00 (enges m, 1H, C=CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.32, 20.11 (2 q, CH₃), 20.99 (t, C-3, -4, -5), 25.62 (q, CH₃), 29.41, 32.14 (2 s, C-1, -7 oder umgekehrt), 44.92 (d, C-2, -6), 108.22 (t, C=CH₂), 119.67 (d, C=CH), 135.66, 142.15 (2 s, =C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 188 (28) [M⁺], 173 (30), 145 (100), 131 (25), 119 (25), 105 (43), 91 (57).

C₁₄H₂₀ Ber. 188.15650 Gef. 188.159 (MS)

8. *1,7-Bis(2-methyl-1-propenyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (19)*: 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 9.40 g (63.4 mmol) **16c**, 11.8 g (64.1 mmol) MgBr₂, 5.80 g (64.1 mmol) 1-Chlor-2-methyl-1-propen und 340 mg (0.644 mmol) NidppeCl₂ wurden gemäß II. umgesetzt. Nach Zusatz von 16.4 ml (192 mmol) 1,4-Dioxan und der üblichen Aufarbeitung lieferte die Destillation des öligen Rohprodukts 9.14 g (71%) **19** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 45–50°C (Bad)/0.01 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (m, 6H, 3-, 4-, 5-H₂), 1.75, 1.80 (2 s, je 6H, CH₃), 2.48 (enges m, 2H, 2-, 6-H), 5.05 (enges m, 2H, C=CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.32 (q, CH₃), 21.11 (t, C-3, -5), 21.32 (t, C-4), 25.56 (q, CH₃), 26.84 (s, C-1, -7), 48.07 (d, C-2, -6), 120.83 (d, C=CH), 134.88 (s, HC=C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 202 (2) [M⁺], 187 (2), 148 (19), 133 (22), 112 (28), 105 (42), 91 (43), 79 (28), 69 (100).

C₁₅H₂₂ (202.3) Ber. C 89.04 H 10.86 Gef. C 89.02 H 11.16
Ber. 202.17215 Gef. 202.173 (MS)

9. *1,7-Di(1-cyclopenten-1-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (20)*: 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi, 2.50 g (15.4 mmol) **16d**, 2.95 g (16.0

mmol) MgBr₂, 1.64 g (16.0 mmol) 1-Chlor-1-cyclopenten und 85.0 mg (0.161 mmol) NidppeCl₂ wurden gemäß II. umgesetzt. Nach Zugabe von 4.10 ml (47.9 mmol) 1,4-Dioxan und nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man bei der Destillation des Rohmaterials neben unverbrauchtem **16d** bei 105–110°C (Bad)/0.001 Torr 660 mg (18%) **20** als farbloses Öl, das zu einer farblosen Kristallmasse vom Schmp. 68–70°C erstarrte. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (m, 6H, 3-, 4-, 5-H₂), 1.53–2.48 (m, 12H, 3', 4', 5'-H₂), 2.83 (enges m, 2H, 2-, 6-H), 5.38 (enges m, 2H, C=CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.69 (t, C-4), 21.17 (t, C-3, -5), 23.84 (t, C-4', -4''), 30.14 (s, C-1, -7), 32.74 (t, C-3', -3''), 32.83 (t, C-5', -5''), 43.98 (d, C-2, -6), 123.31 (d, C-2', -2''), 140.75 (s, C-1', -1''). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 226 (100) [M⁺], 197 (73), 183 (77), 169 (65), 155 (38), 141 (35), 129 (42), 117 (42), 105 (35), 91 (88), 79 (58), 67 (50).

C₁₇H₂₂ Ber. 226.17215 Gef. 226.175 (MS)

10. *1,6-Diisopropenyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (21)*: 9.80 ml (15.7 mmol) BuLi und 1.88 g (15.6 mmol) **17** wurden gemäß II. zur Reaktion gebracht und nach 16 h bei Raumtemp. mit 2.89 g (15.7 mmol) MgBr₂, 1.90 g (15.7 mmol) 2-Brompropen und 85.0 mg (0.161 mmol) NidppeCl₂ umgesetzt. Nach Zugabe von 4.10 ml (47.9 mmol) 1,4-Dioxan lieferte die übliche Aufarbeitung ein Rohöl, aus dem bei der Destillation bei 50–53°C (Bad)/0.01 Torr 1.61 g (64%) **21** als farblose Flüssigkeit isoliert wurden, die beim Abkühlen zu einer farblosen Kristallmasse vom Schmp. 44–46°C erstarrte. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 (s, 4H, 3-, 4-H₂), 1.68 (s, 6H, CH₃), 2.60 (s, 2H, 2-, 5-H), 4.70 (verbr. s, 4H, C=CH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.93 (q, CH₃), 25.87 (m, C-3, -4), 32.41 (s, C-1, -6), 38.83 (d, C-2, -5), 108.68 (t, C=CH₂), 138.94 (s, C=CH₂). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 160 (36) [M⁺], 145 (100), 131 (29), 130 (43), 129 (29), 117 (43), 105 (43), 91 (57), 77 (20).

C₁₂H₁₆ (160.3) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 90.09 H 10.07
Ber. 160.1252 Gef. 160.126 (MS)

In einem weiteren Experiment wurden 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi vom Hexan befreit, in 10 ml Ether gelöst und mit 580 mg (7.24 mmol) **2a** 4 d bei Raumtemp. gerührt. Wie bei II. beschrieben, fügte man zu der Reaktionsmischung 2.68 g (14.6 mmol) MgBr₂, 1.76 g (14.5 mmol) 2-Brompropen und 85.0 mg (0.161 mmol) NidppeCl₂ und arbeitete nach Zugabe von 3.37 ml (39.4 mmol) 1,4-Dioxan wie bei II. auf. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte neben Spuren von **17** und **21** hauptsächlich Signale der Ausgangsmaterialien.

VI. Nickel-katalysierte Kupplungen von Bicyclo[1.1.0]but-1-yl-Grignard-Verbindungen mit Alkenylidendiälogeniden

1. *1,1-Di(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethylen (24a)*: 50.0 ml (80.0 mmol) BuLi, 7.50 g (79.7 mmol) **1a**, 14.7 g (79.8 mmol) MgBr₂, 3.88 g (40.0 mmol) 1,1-Dichlorethylen und 425 mg (0.805 mmol) NidppeCl₂ wurden gemäß II. zur Reaktion gebracht. Nach Zusatz von 21.0 ml (245 mmol) 1,4-Dioxan wurde wie bei II. aufgearbeitet. Die Destillation des öligen Rückstands lieferte 3.48 g (41%) **24a** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 55–60°C (Bad)/10⁻⁶ Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (verbr. s, 12H, 3-, 4-, 5-H₂), 1.63 (t, *J* = 3 Hz, 2H, 7-H), 2.58 (enges m, 4H, 2-, 6-H), 4.83 (s, 2H, C=CH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): 15.24 (d, C-7), 20.59 (t, C-3, -5), 20.87 (t, C-4), 23.14 (s, C-1), 42.34 (d, C-2, -6), 108.10 (t, C=CH₂), 126.02 (s, C=CH₂). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 212 (100) [M⁺], 197 (30), 169 (32), 155 (30), 141 (30), 129 (38), 12 (30), 115 (30), 105 (19), 91 (64), 77 (34).

C₁₆H₂₀ (212.3) Ber. C 90.51 H 9.49 Gef. C 90.38 H 10.08
Ber. 212.1565 Gef. 212.159 (MS)

2. *1,1-Di(tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yl)ethylen (24b)*: 25.0 ml (40.0 mmol) BuLi, 3.20 g (39.9 mmol) **2a**, 7.40 g (40.2 mmol) MgBr₂, 1.94 g

(20.0 mmol) 1,1-Dichlorethylen und 210 mg (0.398 mmol) NidpceCl₂ wurden gemäß II. zur Reaktion gebracht. Nach Zugabe von 10.2 ml (119 mmol) 1,4-Dioxan wurde wie bei II. aufgearbeitet. Die Destillation des Rohprodukts erbrachte 700 mg (20%) **24b** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 30–35°C (Bad)/0.001 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33 (m, 8H, 3-, 4-H₂), 1.93 (enges m, 2H, 6-H), 2.20 (enges m, 4H, 2-, 6-H), 4.83 (s, 2H, C=CH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.33 (d, C-6), 20.78 (s, C-1), 25.81 (m, C-3, -4), 37.38 (d, C-2, -5), 109.13 (t, C-CH₂), 139.54 (s, C=CH₂). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 184 (25) [M⁺], 169 (25), 155 (37), 141 (62), 128 (62), 115 (63), 91 (100), 77 (63), 67 (100).

C₁₄H₁₆ Ber. 184.1252 Gef. 184.129 (MS)

3. (*E*)-1-Chlor-2-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethylen (**26a**): Mit 80.0 ml (128 mmol) BuLi metallierte man, wie bei II. angegeben, 12.0 g (127 mmol) **1a** innerhalb von 24 h zu **1b** und versetzte die Lösung mit 23.6 g (128 mmol) MgBr₂. Die so erhaltene Grignard-Lösung tropfte man gemäß II. zu einer Lösung von 6.24 g (64.4 mmol) (*E*)-1,2-Dichlorethylen, 680 mg (1.29 mmol) NidpceCl₂ und 32.8 ml (383 mmol) 1,4-Dioxan. Nach 16 h bei Raumtemp. filtrierte man die Reaktionsmischung von den ausgefallenen Magnesiumsalzen ab und arbeitete das Filtrat wie bei II. auf. Die Destillation des öligen Rohprodukts lieferte 2.68 g (27%) **26a** als blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 25–30°C (Bad)/10⁻⁶ Torr. Zwischen 55 und 60°C (Bad) gingen 1.67 g (12%) (*Z*)-1,2-Di(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethylen (**25**)¹⁵ über. — **26a**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (enges m, 6H, 3-, 4-, 5-H₂), 1.53 (t, *J* = 3 Hz, 1H, 7-H), 2.63 (enges m, 2H, 2-, 6-H), 5.80 und 6.13 (AB-System, *J* = 13 Hz, CH=CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.87 (d, C-7), 20.48 (t, C-3, -5), 20.81 (t, C-4), 21.11 (s, C-1), 43.40 (d, C-2, -6), 113.28 (d, CH=CHCl), 133.18 (d, CH=CHCl). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 154 (25) [M⁺], 139 (20), 126 (10), 119 (50), 103 (25), 91 (100), 79 (75), 77 (75), 67 (30), 57 (30).

C₉H₁₁³⁵Cl Ber. 154.05493 Gef. 154.055 (MS)

4. 1-[(*E*)-2-Chlorethenyl]-7-isopropenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**26b**): 17.0 ml (27.2 mmol) BuLi, 3.64 g (27.1 mmol) **16b**, 2.60 g (26.8 mmol) (*E*)-1,2-Dichlorethylen, 5.00 g (27.2 mmol) MgBr₂, 6.93 g (78.6 mmol) 1,4-Dioxan und 140 mg (0.265 mmol) NidpceCl₂ wurden, wie bei VI.3. beschrieben, zur Reaktion gebracht, und wie bei II. wurde aufgearbeitet. Die Destillation des Rohmaterials bei 10⁻⁶ Torr lieferte 1.77 g (34%) **26b** als gelbes Öl vom Sdp. 35–40°C (Bad). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.46 (enges m, 6H, 3-, 4-, 5-H₂), 1.60 (s, 3H, CH₃), 2.83 (enges m, 2H, 2-, 6-H), 4.75 (s, 2H, C=CH₂), 5.80 und 5.98 (AB-System, *J* = 12 Hz, CH=CHCl). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.87 (q, CH₃), 20.84 (t, C-4), 20.96 (t, C-3, -5), 30.53 (s, C-7), 35.19 (s, C-1), 43.55 (d, C-2, -6), 110.25 (t, C=CH₂), 114.73, 129.88 (2 d, CH=CHCl), 140.15 (s, H₂C=C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 194 (43) [M⁺], 159 (86), 143 (57), 131 (71), 117 (43), 105 (100), 91 (86), 77 (43), 67 (28).

C₁₂H₁₅³⁵Cl Ber. 194.08623 Gef. 194.077 (MS)

5. 1-[(*E*)-2-Chlorethenyl]-7-(2-methyl-1-propenyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**26c**): Wie bei VI.3. beschrieben, wurden 9.50 ml (15.2 mmol) BuLi, 2.20 g (14.8 mmol) **16c**, 2.80 g (15.2 mmol) MgBr₂, 1.50 g (15.5 mmol) (*E*)-1,2-Dichlorethylen, 3.90 ml (46.6 mmol) 1,4-Dioxan und 85.0 mg (0.161 mmol) NidpceCl₂ zur Reaktion gebracht. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein Rohprodukt, aus dem bei der Destillation bei 60–65°C (Bad)/10⁻⁶ Torr 1.10 g (36%) **26c** als farbloses Öl erhalten wurden. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (enges m, 6H, 3-, 4-, 5-H₂), 1.70, 1.78 (2 s, je 3H, CH₃), 2.60 (enges m, 2H, 2-, 6-H), 4.95 (enges m, 1H, C=CH), 5.73 und 5.98 (AB-System, *J* = 12 Hz, CH=CHCl). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.23 (q, CH₃), 20.87 (t, C-3, -5), 21.02 (t, C-4), 25.53 (q, CH₃), 28.41, 30.17 (2 s, C-7, -1), 46.86 (d, C-2, -6), 113.95, 119.37, 131.03 (3 d, Vinyl-C), 136.48 (s, Vinyl-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 208

(14) [M⁺], 173 (14), 165 (7), 157 (10), 143 (12), 131 (100), 115 (15), 105 (15), 91 (43), 77 (29).

C₁₃H₁₇³⁵Cl Ber. 208.10188 Gef. 208.105 (MS)

6. 1-[(*E*)-2-Chlorethenyl]-7-(1-cyclopenten-1-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**26d**): Wie bei VI.3. beschrieben, brachte man 6.00 ml (9.60 mmol) BuLi, 1.54 g (9.61 mmol) **16d**, 1.80 g (9.78 mmol) MgBr₂, 0.930 g (9.59 mmol) (*E*)-1,2-Dichlorethylen, 2.46 ml (28.8 mmol) 1,4-Dioxan und 85.0 mg (0.161 mmol) NidpceCl₂ zur Reaktion und arbeitete wie üblich auf. Die Destillation des Rohprodukts lieferte 600 mg (28%) **26d** als gelbes Öl vom Sdp. 70–75°C (Bad)/10⁻⁶ Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (m, 6H, 3-, 4-, 5-H₂), 1.63–2.48 [m, 6H, (CH₂)₃], 2.75 (enges m, 2H, 2-, 6-H), 5.40 (enges m, 1H, C=CH), 5.73 und 5.93 (AB-System, *J* = 12 Hz, CH=CHCl). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.48 (t, C-4), 20.96 (t, C-3, -5), 23.57 (t, C-4^{''}), 30.02, 31.44 (2 s, C-1, -7 oder umgekehrt), 32.89 (t, C-3^{''}, -5^{''}), 44.89 (d, C-2, -6), 114.13, 125.09, 130.48 (3 d, Vinyl-CH), 139.39 (s, C-1^{''}). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 220 (9) [M⁺], 185 (18), 160 (20), 131 (18), 117 (23), 95 (20), 91 (45), 82 (45), 67 (100), 50 (20).

C₁₄H₁₇³⁵Cl Ber. 220.10188 Gef. 220.102 (MS)

VII. Nickel-katalysierte Kupplungen von Bicyclo[1.1.0]but-1-yl-Grignard-Verbindungen mit Alkylhalogeniden und Folgereaktionen

1. 1-(Phenylethynyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**28a**): Gemäß II. brachte man 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 6.00 g (63.7 mmol) **1a**, 11.8 g (64.1 mmol) MgBr₂, 11.59 g (64.0 mmol) **27a** und 340 mg (0.644 mmol) NidpceCl₂ zur Reaktion und arbeitete nach Zusatz von 16.4 ml (192 mmol) 1,4-Dioxan, wie dort angegeben, auf. Die Destillation des Rohprodukts lieferte bei 25–30°C (Bad)/0.001 Torr 890 mg (8%) einer farblosen Flüssigkeit, deren NMR-Spektrum auf 1-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan²⁵ deutete. Zwischen 70 und 75°C (Bad)/0.001 Torr erhielt man 5.59 g (45%) **28a** als farbloses Öl. Im ¹³C-NMR-Spektrum des Destillationsrückstands ließen sich die Signale von 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin nachweisen.

28a: IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2214 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 (m, 6H, 3-, 4-, 5-H₂), 2.13 (t, *J* = 3 Hz, 1H, 7-H), 2.80 (enges m, 2H, 2-, 6-H), 7.09–7.43 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 7.27 (s, C-1), 20.02 (t, C-3, -5), 20.29 (d, C-7), 20.57 (t, C-4), 46.74 (d, C-2, -6), 79.57, 90.23 (2 s, Alkin-C), 124.06 (s, Phenyl-C), 127.18, 128.06, 131.33, (3 d, 1C, 2C, 2C, Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 194 (97) [M⁺], 179 (76), 178 (100), 165 (42), 152 (16), 128 (16), 126 (17), 115 (63), 91 (34), 86 (34), 85 (50), 77 (34).

C₁₅H₁₄ Ber. 194.10955 Ber. 194.106 (MS)

2. 1-[(Trimethylsilyl)ethynyl]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**28b**): Gemäß II. brachte man 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 6.03 g (64.0 mmol) **1a**, 11.8 g (64.1 mmol) MgBr₂, 11.3 g (63.8 mmol) **27b** und 340 mg (0.644 mmol) NidpceCl₂ zur Reaktion und arbeitete nach Zusatz von 16.4 ml (192 mmol) 1,4-Dioxan, wie dort angegeben, auf. Die Destillation des rotbraunen Rohöls lieferte bei 45–70°C (Bad)/0.01 Torr 7.10 g (58%) **28b** als hellgelbes Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.19 (s, 9H, SiMe₃), 1.38 (m, 6H, 3-, 4-, 5-H₂), 2.05 (t, *J* = 3 Hz, 1H, 7-H), 2.74 (enges m, 2H, 2-, 6-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.30 (q, SiMe₃), 7.09 (s, C-1), 19.87 (t, C-3, -5), 20.45 (d, C-7), 20.84 (t, C-4), 46.77 (d, C-2, -6), 83.63, 106.68 (2 s, Alkyl-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 190 (40) [M⁺], 179 (10), 175 (100), 97 (10), 83 (20), 80 (15), 73 (45), 59 (30).

C₁₂H₁₈Si (190.4) Ber. C 75.71 H 9.53 Gef. C 76.23 H 9.44 Ber. 190.11778 Gef. 190.118

3. 1-Ethynyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**28c**)

a) Durch Entsilylierung von **28b**: Zu einer Lösung aus 500 mg (2.63 mmol) **28b** in 13 ml Methanol tropfte man bei 30°C 4 ml 2 N

NaOH und rührte 30 min bei dieser Temp. Die nun rote Lösung wurde mit 50 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen schüttelte man mit 50 ml Wasser aus und trocknete die Etherlösung mit MgSO_4 . Nach Entfernen des Ethers i. Vak. bei 0°C (Bad) lieferte die Destillation des Rückstands 280 mg (90%) **28c** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $25-30^\circ\text{C}$ (Bad)/0.001 Torr. **28c** verfärbte sich selbst beim Aufbewahren unter Stickstoff bei -20°C innerhalb 24 h braunschwarz. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3308\text{ cm}^{-1}$, 2105. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.38$ (m, 6H, 3-, 4-, 5- H_2), 2.05 (t, $J = 3\text{ Hz}$, 1H, 7-H), 2.10 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.72 (enges m, 2H, 2-, 6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.12$ (s, C-1), 19.66 (d, C-7), 19.81 (t, C-3, -5), 20.84 (t, C-4), 46.34 (d, C-2, -6), 67.33 (d, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 84.36 (s, $\text{C}\equiv\text{CH}$). — MS (70 eV): m/z (%) = 118 (70) [M^+], 117 (80), 115 (60), 103 (100), 92 (90), 77 (50), 63 (30), 51 (30), 39 (45), 27 (20).

C_9H_{10} (118.2) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 90.42 H 8.45
Ber. 118.07825 Gef. 118.077 (MS)

b) *Durch Chlorwasserstoff-Eliminierung aus 26a*: Zu einer Lösung von 1.56 g (10.1 mmol) **26a** in 50 ml Ether tropfte man unter Eisbadkühlung 12.6 ml (20.2 mmol) BuLi in Hexan, rührte die Mischung 16 h bei Raumtemp. und hydrolysierte mit 50 ml Wasser. Nach Trocknen mit MgSO_4 lieferte die destillative Aufarbeitung der Etherphase nach Entfernen des Solvens unter Normaldruck und Entfernen der leichtflüchtigen Anteile i. Vak. aus einem 0°C -Bad 830 mg (70%) **28c** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $20-25^\circ\text{C}$ (Bad)/0.001 Torr, deren NMR-Spektren mit denen des Produkts nach a) übereinstimmen.

4. 1-(Bromethinyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**28d**)

a) *Aus 28c*: Zu einer Lösung von 42.0 ml (30.0 mmol) Ethylmagnesiumbromid in Ether tropfte man bei 0°C 3.80 g (32.2 mmol) **28c** in 10 ml Ether, rührte die Mischung 16 h bei Raumtemp., gab dann unter Eisbadkühlung portionsweise 6.80 g (28.9 mmol) TsBr hinzu und rührte 3 h bei Raumtemp. Nach Zusatz von 7.40 ml (86.5 mmol) 1,4-Dioxan filtrierte man den Niederschlag ab und versetzte das Filtrat mit 20 ml 2 N Ammoniak. Die destillative Aufarbeitung der Etherphase lieferte bei $25-30^\circ\text{C}$ (Bad)/0.001 Torr 1.90 g (33%) **28d** als gelbes Öl, das sich auch unter Stickstoff bei -20°C rasch dunkelbraun verfärbte. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.48$ (m, 6H, 3-, 4-, 5- H_2), 2.08 (t, $J = 3\text{ Hz}$, 1H, 7-H), 2.73 (enges m, 2H, 2-, 6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.42$ (s, C-1), 19.87 (d, C-7), 19.87 (t, C-3, -5), 20.45 (t, C-4), 36.71 (s, $\text{C}\equiv\text{CBr}$), 46.40 (d, C-2, -6), 80.18 (s, $\text{C}\equiv\text{CBr}$). — MS (70 eV): m/z (%) = 198 (53), 196 (55) [M^+], 183 (20), 181 (20), 115 (100), 102 (80), 91 (80).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}$ Ber. 195.98878 Gef. 195.989 (MS)

b) *Aus 28b*: Zu 15.0 g (78.8 mmol) **28b** in 120 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei 0°C 50.5 ml (86.9 mmol) einer 1.72 N Lösung von Methylolithium in Ether. Nach 30 min bei Raumtemp. fügte man unter Eisbadkühlung portionsweise 20.4 g (85.7 mmol) TsBr hinzu und rührte 3 h bei 20°C . Nach Hydrolyse mit 50 ml 2 N NaOH trennte man die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige Schicht dreimal mit je 30 ml Ether und die vereinigten organischen Anteile fünfmal mit je 50 ml Wasser. Die destillative Aufarbeitung lieferte 9.45 g (61%) **28d** als gelbe Flüssigkeit vom Sdp. $25-30^\circ\text{C}/0.001\text{ Torr}$, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem des Materials von VII.4.a) übereinstimmte.

5. *Di(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)acetylen (**28e**)*: 25.0 ml (40.0 mmol) BuLi, 3.76 g (39.9 mmol) **1a**, 7.38 g (40.1 mmol) MgBr_2 , 7.50 g (38.1 mmol) **28d** und 213 mg (0.403 mmol) Nidp peCl_2 brachte man gemäß II. zur Reaktion und arbeitete nach Zusatz von 10.3 ml (120 mmol) 1,4-Dioxan, wie dort beschrieben, auf. Die Destillation des braunschwarzen Rohmaterials ergab 3.50 g (42%) **28e** als gelbes Öl vom Sdp. $50-90^\circ\text{C}$ (Bad)/ 10^{-6} Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta =$

1.33 (m, 12H, 3-, 4-, 5- H_2), 1.95 (t, $J = 3\text{ Hz}$, 2H, 7-H), 2.65 (enges m, 4H, 2-, 6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.27$ (s, C-1), 16.76 (d, C-7), 19.99 (t, C-3, -5), 20.54 (t, C-4), 46.31 (d, C-2, -6), 79.39 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$). — MS (70 eV): m/z (%) = 210 (100) [M^+], 167 (43), 153 (28), 141 (43), 129 (57), 115 (71).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ Ber. 210.14085 Gef. 210.144 (MS)

6. *1,7-Bis(phenylethinyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**29c**)*: 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi, 3.11 g (16.0 mmol) **28a**, 2.95 g (16.0 mmol) MgBr_2 , 2.90 g (16.0 mmol) **27a** und 85.0 mg (0.161 mmol) Nidp peCl_2 brachte man gemäß II. zur Reaktion und arbeitete den Ansatz nach Zugabe von 4.10 ml (47.9 mmol) 1,4-Dioxan, wie bei II. angegeben, auf. Die Destillation des Rohmaterials lieferte 530 mg (12%) *l*-Brom-7-(phenylethinyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**29f**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $110-120^\circ\text{C}$ (Bad)/ 10^{-6} Torr. Zwischen 130 und 140°C (Bad)/ 10^{-6} Torr gingen 200 mg (4%) **29c** als gelbes Öl über.

29f: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.48$ (m, 6H, 3-, 4-, 5- H_2), 3.03 (enges m, 2H, 2-, 6-H), 7.15–7.55 (m, 5H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.54$ (s, C-7), 19.75 (t, C-3, -5), 19.87 (t, C-4), 31.96 (s, C-1), 53.76 (d, C-2, -6), 81.51, 85.66 (2 s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 123.37 (s, Phenyl-C), 127.73, 128.12, 131.76 (3 d, Phenyl-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 274 (20), 272 (20) [M^+], 202 (8), 195 (15), 194 (100), 193 (26), 178 (87), 166 (23), 165 (43), 152 (15).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Br}$ Ber. 272.02008 Gef. 272.016 (MS)

29c: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.55$ (m, 6H, 3-, 4-, 5- H_2), 3.13 (enges m, 2H, 2-, 6-H), 7.13–7.53 (m, 10H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.02$ (t, C-3, -5), 20.26 (t, C-4), 21.23 (s, C-1, -7), 52.82 (d, C-2, -6), 82.27, 86.54 (2 s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 123.55 (s, Phenyl-C), 127.67, 128.12, 131.79 (3 d, Phenyl-C).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}$ Ber. 294.14085 Gef. 294.141 (MS)

7. *1,7-Bis(trimethylsilyl)ethinyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**29d**)*: Zu 6.10 g (32.0 mmol) **28b** tropfte man innerhalb 1 h eine Lösung von 32.0 mmol BuLi in 20 ml Ether und rührte die Mischung 48 h bei Raumtemp. Hierzu fügte man gemäß II. 6.00 g (32.6 mmol) MgBr_2 , 5.66 (32.0 mmol) **27b** und 170 mg (0.322 mmol) Nidp peCl_2 . Nach Zusatz von 8.20 ml (95.8 mmol) 1,4-Dioxan arbeitete man, wie bei II. angegeben, auf. Die Destillation des Rohprodukts lieferte bis 50°C (Bad)/0.001 Torr unverbrauchtes Ausgangsmaterial und bei $60-80^\circ\text{C}$ (Bad)/0.001 Torr 4.26 g (46%) **29d** als farblose Flüssigkeit, die zu einer farblosen Kristallmasse vom Schmp. $30-35^\circ\text{C}$ erstarrte. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.18$ (s, 18H, SiMe_3), 1.40 (m, 6H, 3-, 4-, 5- H_2), 2.95 (enges m, 2H, 2-, 6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.36$ [q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 19.78 (t, C-3, -5), 20.05 (t, C-4), 21.02 (s, C-1, -7), 53.13 (d, C-2, -6), 86.05 (s, $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$), 102.59 (s, $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$). — MS (70 eV): m/z (%) = 286 (22) [M^+], 271 (6), 262 (15), 214 (6), 199 (15), 190 (30), 179 (13), 175 (38), 163 (10), 145 (13), 131 (13), 97 (13), 83 (13), 73 (100), 59 (30).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{Si}_2$ (286.6) Ber. C 71.25 H 9.15 Gef. C 71.90 H 8.89
Ber. 286.15731 Gef. 286.152 (MS)

8. *1,7-Diethinyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**29e**)*: Analog zu VII.3. a) behandelte man 1.00 g (3.49 mmol) **29d** in 30 ml Methanol mit 16.0 ml 2 N NaOH und arbeitete den Ansatz, wie dort beschrieben, auf. Die Destillation des Rohprodukts lieferte bei $30-40^\circ\text{C}$ (Bad)/0.001 Torr 290 mg (58%) **29e** als blaßgelbe Flüssigkeit. **29e** verfärbte sich unter Stickstoff bei -30°C innerhalb 16 h braunschwarz. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.41$ (m, 6H, 3-, 4-, 5- H_2), 2.24 (s, 2H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.93 (m, 2H, 2-, 6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.96$ (s, C-1, -7), 19.51 (t, C-3, -5), 20.02 (t, C-4), 52.16 (d, C-2, -6), 69.60 (d, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 80.57 (s, $\text{C}\equiv\text{CH}$). — MS (70 eV): m/z (%) = 142 (71) [M^+], 141 (100), 127 (35), 115 (48).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$ Ber. 142.07825 Gef. 142.075 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1a: 287-13-8 / 1b: 66464-70-8 / 1c: 108312-83-0 / 2a: 287-12-7 / 2b: 68108-94-1 / 2c: 126978-49-2 / 3a: 126978-50-5 / 3b: 126978-51-6 / 3c: 126978-52-7 / 3d: 126978-53-8 / 4: 126978-54-9 / 6a: 57293-39-7 / 6b: 126978-55-0 / 6c: 126978-56-1 / 6d: 126978-57-2 / 6e: 126978-58-3 / 6f: 126978-59-4 / 6g: 126978-60-7 / 7: 126978-61-8 / 8a: 126978-62-9 / 8b: 126978-63-0 / 8c: 126978-64-1 / 9a: 126331-98-4 / 9b: 126978-65-2 / 9c: 126978-66-3 / 10: 126978-67-4 / 11: 126978-68-5 / 12: 126978-69-6 / 15: 126978-70-9 / 16a: 126978-71-0 / 16b: 115798-16-8 / 16c: 126978-72-1 / 16d: 126978-73-2 / 17: 126978-74-3 / 18a: 126978-75-4 / 18b: 126978-76-5 / 19: 126978-77-6 / 20: 126978-78-7 / 21: 126978-79-8 / 24a: 126978-80-1 / 24b: 126978-81-2 / 25: 115798-15-7 / 26a: 115798-18-0 / 26b: 126978-82-3 / 26c: 126978-83-4 / 26d: 126978-84-5 / 27a: 932-87-6 / 27b: 18243-59-9 / 28a: 126978-85-6 / 28b: 126978-86-7 / 28c: 126978-87-8 / 28d: 126978-88-9 / 28e: 126978-89-0 / 29c: 126978-90-3 / 29d: 126978-92-5 / 29e: 126978-93-6 / 29f: 126978-91-4 / ClPh: 108-90-7 / BrPh: 108-86-1 / 1,4-Br₂C₆H₄: 106-37-6 / 1,3-Cl₂C₆H₄: 541-73-1 / 1,2-Cl₂C₆H₄: 95-50-1 / 1,3,5-Cl₃C₆H₃: 108-70-3 / 2-MeC₆H₄Cl: 95-49-8 / PhC≡CH₂Cl: 618-34-8 / MeC≡CH₂Br: 557-93-7 / Me₂C=CHCl: 513-37-1 / Cl₂C=CH₂: 75-35-4 / (E)-ClHC=CHCl: 156-60-5 / 2-Chlorpyridin: 109-09-1 / 2,6-Dichlorpyridin: 2402-78-0 / 2-Chlorthiophen: 96-43-5 / 2,5-Dichlorthiophen: 3172-52-9 / 1-Chlor-1-cyclopenten: 930-29-0

¹⁾ Aus der Dissertation von G. Kottirsch, Universität München, 1988.

²⁾ Übersicht: S. Hoz, in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Part 2 (Z. Rappoport, Ed.; S. Patai, Series Ed.), Kapitel 19, S. 1121–1221, Wiley, New York 1987.

³⁾ Siehe z.B. J. P. Collman, L. S. Hegeudus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, Kapitel 14, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987.

⁴⁾ K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 4374.

- ⁵⁾ R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144.
- ⁶⁾ N. Miyaoura, K. Yamada, H. Suginome, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 972, und dort angegebene Literatur.
- ⁷⁾ E. Negishi, T. Takahashi, S. Baba, D. E. Van Horn, N. Okukado, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2393, und dort angegebene Literatur.
- ⁸⁾ V. Ratovelomanana, A. Hammoud, G. Linstrumelle, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 1649.
- ⁹⁾ J. K. Stille, B. L. Groh, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 813; J. K. Stille, J. H. Simpson, *ibid.* **109** (1987) 2138.
- ¹⁰⁾ A. Minato, K. Suzuki, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1257.
- ¹¹⁾ K. C. Bishop III, *Chem. Rev.* **76** (1976) 461.
- ¹²⁾ K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49** (1976) 1958.
- ¹³⁾ M. Kumada, K. Tamao, K. Sumitani, *Org. Synth.*, Coll. Vol. VI (1988) 407.
- ¹⁴⁾ M. Kumada, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 669.
- ¹⁵⁾ G. Kottirsch, K. Polborn, G. Szeimies, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5588.
- ¹⁶⁾ W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2019; P. G. Gassman, G. D. Richmond, *ibid.* **92** (1970) 2090.
- ¹⁷⁾ M. Christl, G. Brüntrup, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3908.
- ¹⁸⁾ W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.
- ¹⁹⁾ G. R. van Hecke, W. DeW. Horrocks Jr., *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1968.
- ²⁰⁾ L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1958**, 719.
- ²¹⁾ G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. II, S. 905, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1978.
- ²²⁾ S. I. Miller, G. R. Ziegler, R. Wiesebeck, *Org. Synth.*, Coll. Vol. V (1973) 921.
- ²³⁾ J. A. Miller, G. Zweifel, *Synthesis* **1983**, 128.
- ²⁴⁾ R. Otto, O. von Gruber, *Liebigs Ann. Chem.* **142** (1867) 92.
- ²⁵⁾ U. Szeimies-Seebach, A. Schöffler, R. Römer, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1767.

[376/89]