



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 654 566 A5

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑥① Int. Cl.⁴: C 07 C 49/203
C 07 C 49/527
C 07 C 49/587
C 07 C 69/738

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 2430/83

⑦③ Inhaber:
Nippon Zeon Co., Ltd., Chiyoda-ku/Tokyo (JP)

②② Anmeldungsdatum: 04.05.1983

⑦② Erfinder:
Tsuji, Jiro, Kamakura-shi/Kanagawa-ken (JP)
Shimizu, Isao, Setagaya-ku/Tokyo (JP)
Kataoka, Hideaki,
Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP)
Mitsuda, Yasuhiro,
Kamakura-shi/Kanagawa-ken (JP)
Goto, Kuniaki, Setagaya-ku/Tokyo (JP)

③⑩ Priorität(en): 04.05.1982 JP 57-74747

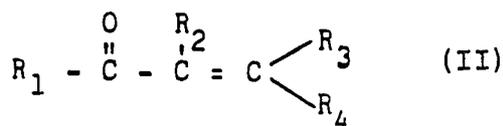
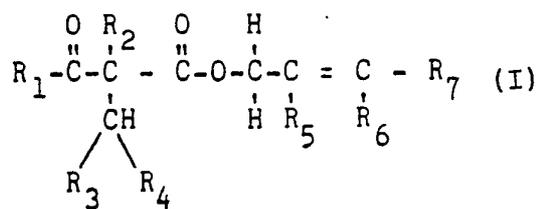
②④ Patent erteilt: 28.02.1986

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 28.02.1986

⑦④ Vertreter:
Bovard AG, Bern 25

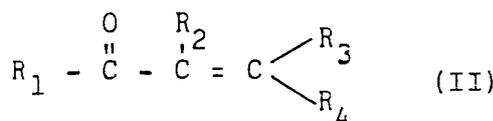
⑤④ Verfahren zur Herstellung von alpha,beta-ungesättigten Ketonen.

⑤⑦ Die α , β -ungesättigten Ketone der Formel (II), worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, werden erhalten indem eine Verbindung der Formel (I), worin die Substituenten R_1 bis R_7 die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit einem Katalysator, der (a) eine Verbindung eines Metalls aus der Platingruppe, (b) ein α,ω -Alkylendi(disubstituiertes)phosphin oder eine stickstoffhaltige Koordinationsverbindung mit zwei Liganden und gegebenenfalls (c) eine Allylverbindung enthält, umgesetzt wird. Die erhaltenen ungesättigten Ketone sind wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Verbindungen wie Riechstoffe oder pharmazeutische Wirkstoffe.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines α , β -ungesättigten Ketons der Formel (II)



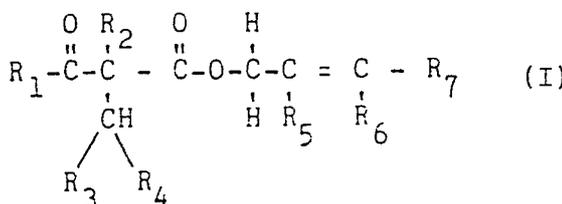
worin

R_1 eine Kohlenwasserstoffgruppe,

R_2 eine organische Gruppe gebunden durch eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung,

R_3 und R_4 ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe bedeuten,

wobei jeweils zwei Substituenten aus der Gruppe R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gegebenenfalls zu einem Ring verbunden sind, dadurch gekennzeichnet, dass ein α -disubstituierter- β -Ketocarbonsäureester der Formel (I)



worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 wie oben definiert sind und R_5 , R_6 und R_7 ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe bedeuten, mit einem Katalysator enthaltend.

(a) eine Verbindung eines Metalles aus der Platingruppe und
(b) ein α , ω -Alkylendi(disubstituiertes)phosphin oder eine stickstoffhaltige Koordinationsverbindung mit zwei Liganden, in Kontakt gebracht wird.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin der Katalysator im wesentlichen aus 1 mol der Komponente (a) aus 0,5 bis 1,5 mol der Komponente (b) und aus 0 bis 1,5 mol einer Allylverbindung (c) besteht.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die Komponente (a) des Katalysators ein Salz oder ein Komplex von Palladium, Platin, Rhodium, Iridium oder Ruthenium ist.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die Komponente (b) des Katalysators ein α , ω -Alkylendi(disubstituiertes)phosphin ist.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die Komponente (b) des Katalysators eine stickstoffhaltige Koordinationsverbindung mit zwei Liganden ist.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin der Katalysator zusätzlich eine Allylverbindung (c), vorzugsweise ein Allylester oder ein Allyläther mit nicht mehr als 10 Kohlenstoffatomen, enthält.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin der α -disubstituierte- β -Ketoester ein Ester aus einer Ketsäure mit nicht mehr als 20 Kohlenstoffatomen und einem Allylalkohol mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen ist.

8. Verfahren gemäss Anspruch 7, worin die Ketsäure eine 1-substituierte-2-Oxocycloalkancarbonsäure ist.

9. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die Umsetzung bei einer Temperatur von mindestens 20°C während einer Zeit von 5 min bis 3 h durchgeführt wird.

10. α -disubstituierter- β -Ketoester der Formel (I), worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 und R_7 wie im Anspruch 1 definiert sind, als Mittel zur Durchführung des Verfahrens gemäss Anspruch 1.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung α , β -ungesättigter Ketone aus α -disubstituierten- β -Ketoestern durch eine neue Reaktion.

Ungesättigte Ketone, wie Cyclopentenonverbindungen, Cyclohexenonverbindungen und Cyclododecenonverbindungen sind nützliche Substanzen im Gebiet der Riechstoffe, Medikamente, Chemikalien, usw.

Eine bekannte Methode zur Herstellung solcher ungesättigter Ketone ist die Isomerisation von Verbindungen, welche ausserhalb eines Ringes eine Doppelbindung aufweisen, wie Alkyldencyclopentanone (vgl. die offen gelegte japanische Patentanmeldung Nr. 23240/1976). Gemäss dieser Methode ist die Reaktivität des Ausgangsmaterials von der Art der vorhandenen Seitenketten abhängig, und es war fast unmöglich diese Methode bei industriellen Synthesen von Verbindungen mit ungesättigten Bindungen in der Seitenkette, wie Alkenylcyclopentanone, anzuwenden.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Ketonen zur Verfügung zu stellen, das unabhängig von der Art der Seitenkette der Ausgangsverbindung ist.

Weitreichende Forschungsarbeiten führten zur Erkenntnis, dass die genannte Aufgabe durch ein neues Verfahren, unter Verwendung eines Allylesters einer α -disubstituierten- β -Keto-carbonsäure als Ausgangsmaterial, gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines α , β -ungesättigten Ketons der Formel II, wie es im Patentanspruch 1 beschrieben ist.

Im Verfahren dieser Erfindung wird der Allylester einer α -disubstituierten- β -Ketocarbonsäure der Formel I als Ausgangsmaterial verwendet. In dieser Formel ist R_1 vorzugsweise eine Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, Propyl oder Pentyl; oder Alkylen, welches an R_2 , R_3 oder R_4 gebunden ist, um einen Ring wie einen Cyclopentan-Cyclohexan- oder Cyclododecanrest zu bilden. R_2 ist vorzugsweise das gleiche Alkyl oder Alkylen wie R_1 und kann auch eine organische Gruppe sein, welche eine polare Gruppe, wie Alkoxy-carbonyl, Alkenoxy-carbonyl, Alkoxyalkyl oder Alkoxy-carbonylalkyl sein kann, falls diese durch eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung an das benachbarte Kohlenstoffatom gebunden ist. R_3 und R_4 stellen vorzugsweise Wasserstoff oder das gleiche Alkyl oder Alkylen wie R_1 dar. Substituenten R_1 , R_2 , R_3 und R_4 können gemeinsam in beliebiger Kombination Ringe bilden.

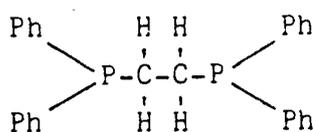
Spezifische Beispiele von Verbindungen der Formel I sind Ester, die aus α -disubstituierten- β -Ketocarbonsäuren gebildet werden, wie 1-Alkyl-2-oxocyclopentancarbonsäuren, 1-Alkenyl-2-oxocyclopentancarbonsäuren, 1-Alkyl-2-oxocyclohexancarbonsäuren, 1-Alkyl-2-oxocyclohexancarbonsäuren, 1-Alkyl-2-oxocyclohexancarbonsäuren, 1-Alkoxy-carbonylalkyl-2-oxocyclohexancarbonsäuren, 1-Alkenoxy-carbonyl-2-oxocyclohexancarbonsäuren, 1-Alkoxyalkyl-2-oxocyclohexancarbonsäuren, 1-Alkyl-2-oxocyclododecanocarbonsäuren, 1-Acetyl-1-cyclopentancarbonsäuren, α -Dialkylacetessigsäuren und α -Dialkyl- β -oxononansäure und allylgruppenhaltige Alkohole, wie Allylalkohol, Methylalkohol, Crotylalkohol, 2-Pentylalkohol und 2-Ethyl-2-butenol.

Diese Verbindungen (I) können durch übliche Methoden hergestellt werden. Beispielsweise kann Allyl-1-pentyl-2-oxocyclopentancarboxylat synthetisiert werden, indem Diallyladipat einer Dieckmann Kondensation unterworfen wird, unter Zyklisierung zu Allyl-2-oxocyclopentancarboxylat, und anschliessend mit n-Pentylbromid in Gegenwart von Kaliumcarbonat umgesetzt wird; oder indem 2-Phenyl-cyclopentanone mit Allylchloroformat umgesetzt wird.

Die Verbindungen (a) eines Platingruppenmetalls als eine Komponente des Katalysators, welcher im erfindungsgemässen Verfahren verwendet wird, kann jede Verbindung sein, welche befähigt ist, mit Alkylendi(disubstituierten)phosphinen oder mit

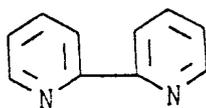
den stickstoffhaltigen Koordinationsverbindungen, welche zwei Liganden enthalten, einen Komplex zu bilden. Vorzugsweise wird ein Salz oder ein Komplex von Palladium, Platin, Rhodium, Iridium oder Ruthenium verwendet. Spezifische Beispiele solcher Verbindungen (a) umfassen Tris(tribenzylidenacetylaceton) dipalladium (O), Tris(tribenzylidenacetylaceton) tripalladium (O), Palladiumacetat, Palladiumacetylaceton, Palladiumnitrat, Palladiumsulfat und Palladiumchlorid. Falls ein Salz eines Metalles aus der Palladiumgruppe mit einer starken anorganischen Säure verwendet wird, wird die Reaktion vorzugsweise in Gegenwart einer Base, wie Kaliumacetat oder Natriumalkoholat oder tertiärem Amin, durchgeführt. Unter den Verbindungen von Metallen aus der Platingruppe werden Palladiumverbindungen wegen ihrer Reaktivität bevorzugt. Von diesen sind nullwertige Verbindungen oder zweiwertige organische Verbindungen besonders bevorzugt.

Beispiele der bevorzugten α , ω -Alkylendi(disubstituierten)phosphine (b) als andere Komponenten des Katalysators sind α , β -Ethylendi(diphenyl)phosphin, α , β -Ethylendi(diethyl)phosphin, α , β -Ethylendi(dibutyl)phosphin, α , β -Ethylendi(butylphenyl)phosphin, α , γ -Propylendi(diphenyl)phosphin und α , δ -Butylendi(diphenyl)phosphin. Von diesen sind α , β -Ethylendi(disubstituierte)phosphine, insbesondere das α , β -Ethylendi(diphenyl)phosphin besonders bevorzugt. α , β -Ethylendi(diphenyl)phosphin weist die folgende Strukturformel auf



(Ph = Phenyl)

Die stickstoffhaltige Koordinationsverbindung mit zwei Liganden (b), welche anstelle des α , ω -Alkylendi(disubstituierten)phosphines verwendet werden kann, ist vorzugsweise eine Verbindung, welche zwei Stickstoffliganden mit 2 bis 4 C-Atomen aufweist. Spezifische Beispiele solcher Verbindungen sind, α , α' -Dipyridyl, 1, 10-Phenanthrolin, N, N, N', N'-Tetramethylethylendiamin, N, N, N', N'-Tetramethyl-1,3-propandiamin und N, N, N', N'-Tetramethyl-1,4-butandiamin. α , α' -Dipyridyl ist besonders bevorzugt. Es weist folgende Strukturformel auf



Das Verhältnis der beiden Komponenten (a) und (b) kann zweckmässig ausgewählt werden. Üblicherweise wird die Komponente (b) in einer Menge von mindestens 0,5 mol, vorzugsweise 0,7 bis 1,5 mol pro mol Komponente (a) verwendet.

Zusätzlich zu den zwei Komponenten (a) und (b) kann als dritte Komponente des Katalysators eine Allylverbindung (c) verwendet werden. Dies kann zu einer merklichen Steigerung der Katalysatoraktivität führen.

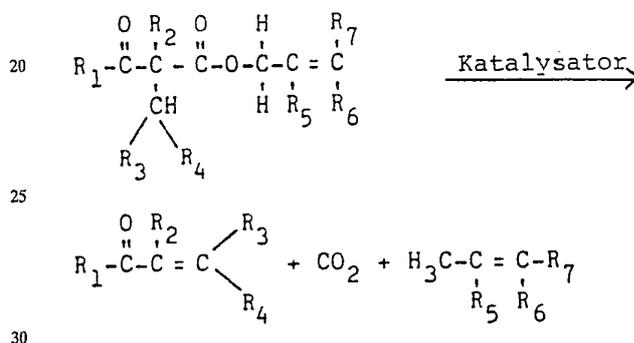
Die genannte Allylverbindung kann ein Ester oder ein Äther sein, welche mindestens eine Allylgruppe im Molekül enthalten. Spezifische Beispiele umfassen Allylacetat, Methallylacetat, Crotylacetat, 2-Pentenylnacetat, Cinnamylacetat, Allylpropionat, Allylbutyrat, Allylbenzoat, Diallylcarbonat, Diallyloxalat, Diallylmalonat, Diallylsuccinat, Diallylmaleat, Diallyladipat, Diallylphthalat, Methallyl-äther, Methylmethallyl-äther, Methylcrotyl-äther, Ethylallyl-äther, Propylallyl-äther, Butylallyl-äther, Diallyl-äther und Phenylallyl-äther. Von diesen Verbindungen sind diejenigen bevorzugt, die nicht mehr als 10 Kohlenstoffatome aufweisen.

Der Anteil der Komponente (c) im Katalysator kann zweckmässig ausgewählt werden. Aber üblicherweise sind es minde-

stens 0,5 mol, vorzugsweise 0,7 bis 1,5 mol pro mol der Komponente (a).

Der Katalysator, welcher die zwei oder drei Komponenten enthält, wird normalerweise in einem solchen Verhältnis verwendet, dass die Menge der Komponente (a) 0,01 bis 10 mol pro 100 mol Ausgangsmaterial beträgt. Der Katalysator kann hergestellt werden, indem die Komponenten im voraus gemischt werden. Zweckmässigerweise jedoch werden die Komponenten im Reaktionssystem während der Reaktion hergestellt, wobei der Katalysator im Reaktionssystem entsteht.

Die Reaktion des erfindungsgemässen Verfahrens, worin die Ausgangsverbindung (I) mit dem Katalysator in Kontakt gebracht wird, kann schematisch durch die folgende Reaktionsgleichung dargestellt werden



Die Reaktionstemperatur beträgt üblicherweise mindestens 20°C, vorzugsweise 50 bis 150°C, und die Reaktionszeit ist üblicherweise 5 min bis 3 h.

Um die Selektivität des Katalysators für die gewünschte Verbindung zu erhöhen, wird die Reaktion vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Spezifische Beispiele für Verdünnungsmittel sind Acetonitril, Propionitril, Benzonnitril, Dimethylformamid, Dioxan und Benzol. Das Verdünnungsmittel wird üblicherweise in einem solchen Verhältnis eingesetzt, dass die Konzentration des Ausgangsproduktes 1 bis 50 Gew. % erreicht.

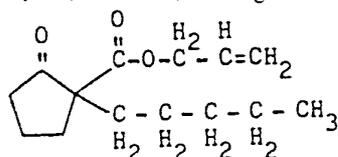
Nach der Reaktion wird das gewünschte Produkt in üblicher Weise vom Reaktionsgemisch abgetrennt, wobei ein α , β -ungesättigtes Keton mit einem hohen Reinheitsgrad erhalten wird. Solche ungesättigten Ketone werden als Zwischenprodukte für Synthesen von verschiedenen nützlichen Verbindungen verwendet, insbesondere als Zwischenprodukte für Riechstoffe und Medikamente. Beispielsweise kann Methyljasmonat, welches als Parfum nützlich ist, leicht durch eine Michaeladdition von Dimethylmalonat zu einem erfindungsgemäss erhaltenen 2-(2-cis-Pentynyl)-2-cyclopenten-1-on und einer anschliessenden Decarboxylierung des Additionsproduktes synthetisiert werden. Weiter kann Methyljasmonat von hoher Reinheit durch eine Addition von Dimethylmalonat zur 2-(2-Pentynyl)-2-cyclopenten-1-on entsprechend der Michaeladdition, anschliessende Decarboxylierung des Additionsproduktes und selektive Hydrogenolyse der Pentynylgruppe, zu einer cis-Pentynylgruppe unter Verwendung eines Lindlarkatalysators in guter Ausbeute synthetisiert werden.

Unter Verwendung des neuen Verfahrens der vorliegenden Erfindung können α , β -ungesättigte Ketone in guter Ausbeute hergestellt werden, unabhängig davon, ob die Seitenketten gesättigt oder ungesättigt sind.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert. Alle Prozentangaben in diesen Beispielen beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

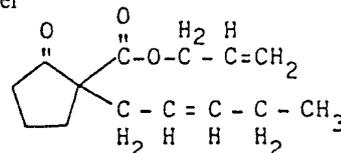
Ein Reaktionsgefäß wurde mit 1 mol Allyl 1-Pentyl-2-oxocyclopentancarboxylat (Material 1) der folgenden Formel



20 mol Acetonitril, 0,05 mol Palladiumacetat und 0,05 mol α , β -Ethylendi(diphenyl)phosphin beschickt, das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur schnell gerührt und anschliessend bis zur Siedetemperatur des Lösungsmittels erwärmt und während 30 Minuten unter Rückfluss umgesetzt. Nach der Reaktion wurde die Reaktionsmischung unter reduziertem Druck in üblicher Weise destilliert, wobei 2-Pentyl-2-cyclopenten-1-on und 2-Pentylidencyclopentanon in einer Ausbeute von 65 bzw. 13% erhalten wurden. Diese Verbindungen wurden unter Verwendung der IR-, NMR- und Massenspektroskopie identifiziert.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass Allyl 1-(2-Pentenyl)-2-oxocyclopentancarboxylat (Material 2) der folgenden Formel



als Ausgangsmaterial eingesetzt wurde. Dabei wurde 2-(2-Pentenyl)-2-cyclopenten-1-on und 2-(2-Pentenyliden)-cyclopentanon in einer Ausbeute von 64% bzw. 16% erhalten.

Beispiel 3 bis 7

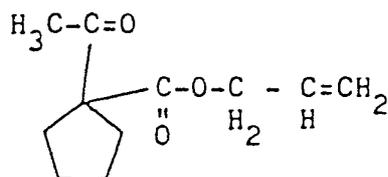
Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch als Ausgangsmaterial die Verbindungen, welche in der Tabelle 1 angeführt sind, verwendet wurden. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

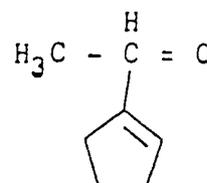
Beispiel	Ausgangsmaterial	Produkt	Ausbeute (%)
3	 Allyl 1-methyl-2-oxocyclohexancarboxylat (Material 3)		80
4	 Allyl 1-(methoxycarbonyl-ethyl)-2-oxocyclohexancarboxylat		82
5	 Allyl 1-methyl-2-oxocyclododecancarboxylat (Material 5)	 2-Methyl-2-cyclododecen-1-on 2-Methylencyclododecanon	79
6	 Allyl α -methyl- α -ethylacetoacetat (Material 6)	 3-Methyl-2-penten-4-on	50
7	 Allyl α -dimethyl- β -oxononanat (Material 7)	 2-Methyl-1-nonen-3-on	76

Beispiel 8

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch Allyl 1-Acetylcyclopentancarboxylat (Material 8) der folgenden Formel



als Ausgangsmaterial und Dioxan als Verdünnungsmittel verwendet wurde. Dabei wurde 1-Aceto-1-cyclopenten der folgenden Formel



in einer Ausbeute von 57% erhalten.

Beispiel 9

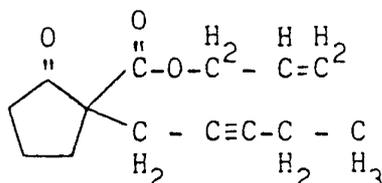
Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch Palladiumacetylacetonat anstelle von Palladiumacetat verwendet wurde. Dabei wurden annähernd die gleichen Resultate wie in Beispiel 1 erzielt.

Beispiel 10

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch Tris(dibenzyliden-aceton)dipalladium (0) anstelle des Palladiumacetats verwendet wurde, dabei wurde nahezu das gleiche Resultat wie im Beispiel 1 erzielt.

Beispiel 11

Ein Reaktionsgefäß wurde mit 1 mol Allyl 1-(2-Pentynyl)-2-oxocyclopentancarboxylat (Material 9) der folgenden Formel



20 mol Acetonitril, 0,05 mol Palladiumacetat und 0,05 mol α , α' -Dipyridyl beschickt. Die Reaktionsmischung wurde bei Zimmertemperatur schnell gerührt und anschließend bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzt und während zwei Stunden unter Rückfluss umgesetzt. Nach der Reaktion wurde die Reak-

tionsmischung unter reduziertem Druck in üblicher Weise destilliert, wobei 2-(2-Pentynyl)-2-cyclopenten-1-on in einer Ausbeute von 70% erhalten wurde.

Das Ausgangsmaterial 9 wurde synthetisiert indem 10 Gewichtsanteile Allyl 2-Oxocyclopentancarboxylat mit 6 Gewichtsanteilen 2-Pentynylchlorid in Aceton bei 70°C während 12 Stunden umgesetzt wurden und hatte folgende Eigenschaften:
NMR (CCl₄): 0,98 (t, 3H, J = 7Hz, Ha) 1,75-2,50 (m, 8H, Hb), 2,47 (t, 2H, J = 3Hz, Hc), 4,43 (d, 2H, J = 5Hz, Hd), 4,96-5,30 (m, 2H, He), 5,40-5,96 (m, 1H, Hf)
IR (rein) 3060, 2950, 1740, 1720, 1640, 1305, 1140, 1095, 980, 920, 865, 775 cm⁻¹

Elementaranalyse

15 Berechnet für C₁₄H₁₈O₃: C = 71,77, H = 7,74
Gefunden: C = 71,79, H = 7,75

Beispiele 12 bis 14

20 Beispiel 11 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass die Ausgangsmaterialien, die in Tabelle 2 angegeben sind, verwendet wurden. Die Resultate sind ebenfalls in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Beispiel	Ausgangsmaterial	Produkt	Ausbeute (mol %)
12	 (Material 3)		75
13	 (Material 4)		75
14	 (Material 6)		40

Beispiel 15

Ein Reaktionsgefäß wurde beladen mit 1 mol Material 9, 20 mol Acetonitril, 0,01 mol Palladiumacetat, 0,01 mol α , β -Ethylendi(diphenyl)phosphin und 0,01 mol Allylacetat, das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur rasch gerührt und anschließend bis zur Siedetemperatur des Lösungsmittels erhitzt und während 30 Minuten unter Rückfluss umgesetzt. Nach der Reaktion wurde die Reaktionsmischung unter reduziertem Druck in übli-

cher Weise destilliert, wobei 2-(2-Pentynyl)-2-cyclopenten-1-on in einer Ausbeute von 75% erhalten wurde.

Beispiele 16 bis 21

50 Beispiel 15 wurde wiederholt, wobei jedoch die Komponenten (b) und (c) des Katalysators entsprechend der Tabelle 3 eingesetzt wurden. Die Resultate sind ebenfalls in Tabelle 3 dargestellt.

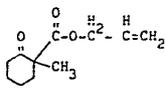
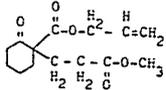
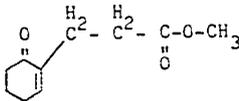
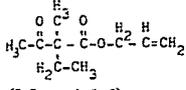
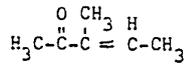
Tabelle 3

	Beispiel					
	16	17	18	19	20	21
Komponente (b)	DP*	DP*	DP*	DP*	α , α' -dipyridyl	α , α' -dipyridyl
Komponente (c)	-	Diallyladipat	Diallylcarbonat	Phenylallylether	Allylacetat	Diallylcarbonat
Ausbeute (%) an 2-(2-pentynyl)-2-cyclopenten-1-on	60	75	85	75	75	80

(*): α , β -Ethylendi(diphenyl)phosphin

Beispiel 15 wurde wiederholt, wobei jedoch die Ausgangsmaterialien gemäss Tabelle 4 verwendet wurden. Die Resultate sind ebenfalls in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

Beispiel	Ausgangsmaterial	Produkt	Ausbeute (mol %)
22	 (Material 3)		90
23	 (Material 4)		93
24	 (Material 6)		70

Beispiel 25
 Beispiel 15 wurde wiederholt, wobei jedoch Palladiumacetyl-²⁵ acetonat anstelle von Palladiumacetat verwendet wurde. Dabei wurden nahezu die gleichen Resultate wie in Beispiel 15 erhalten.