

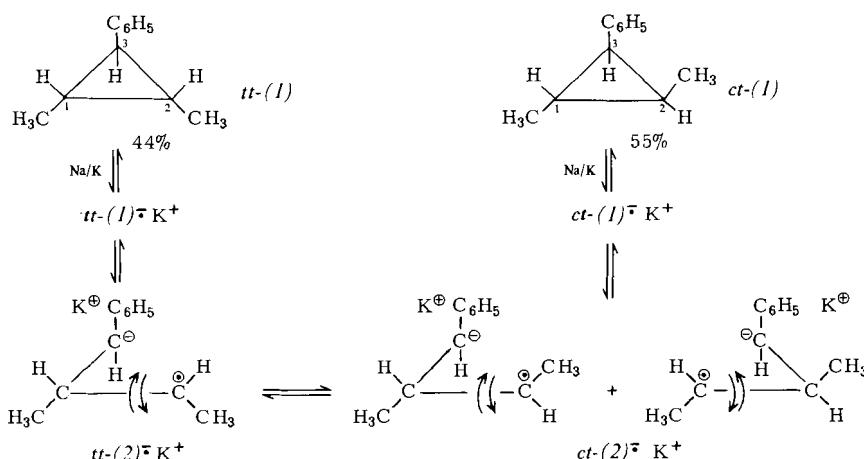
- [1] T. Kauffmann, Angew. Chem. 86, 715 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 627 (1974), zit. Lit.
[2] L. Vo Quang, Y. Vo Quang, Tetrahedron Lett. 1978, 4679.
[3] a) T. Kauffmann, H. Ahlers, A. Hansen, H. Schulz, H.-J. Tilhard, A. Vahrenhorst, Angew. Chem. 89, 107 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 119 (1977); b) S. Sinbandhit, J. Hamelin, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 768.
[4] Alle Verbindungen ergaben passende Spektren.
[5] R. K. Hill, T. Chan, Tetrahedron 21, 2015 (1965).
[6] G. Cignarella, A. Vigevani, Gazz. Chim. Ital. 98, 1474 (1968).
[7] T. J. Batterham, N. V. Riggs, A. V. Robertson, W. R. J. Simpson, Aust. J. Chem. 22, 725 (1969).
[8] A. R. Mattocks, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1978, 896.

Stereoisomerisierung arylsubstituierter Cyclopropane via Trimethylen-Radikalionen^[*]

Von Gernot Boche und Helmut Wintermayr[†]

Die *thermische* Stereoisomerisierung von Cyclopropanen, die über Trimethylen-Zwischenstufen verläuft, gehört zu den am besten dokumentierten Reaktionen^[1a], und auch die *photochemische* Isomerisierung ist gut untersucht^[1b]. Wir berichten im folgenden über die durch *Elektronentransfer* (homogen: Naphthalinkalium (K^+N^-); heterogen: Natrium-Kalium-Legierung (Na/K)) katalysierte Reaktion. Als Zwischenstufen treten dabei Cyclopropan- und Trimethylen-Radikalionen auf.

Röhrt man 146 mg (1.00 mmol) *trans,trans*-1,2-Dimethyl-3-phenylcyclopropan *tt*-(1)^[2] mit 621 mg (20.0 mmol) Na/K (1:1)-Legierung in 10 mL Tetrahydrofuran (THF) bei 20 °C, dann werden nach 16 min in 68% Ausbeute neben *tt*-(1) 1,2-*cis,trans*- und 1,2-*cis,cis*-Dimethyl-3-phenylcyclopropan^[2] *ct*-(1) bzw. *cc*-(1) im Verhältnis 44:55:<1^[3] erhalten (Schema 1). Auch aus Gemischen von *cc*-(1):*tt*-(1) = 2.47 und 1.71 entstehen unter ähnlichen Bedingungen Gemische desselben Verhältnisses, das sich bei fortgesetztem Rühren nicht verändert.



Schema 1.

Diese Stereoisomerisierung unterscheidet sich wesentlich von einer *Base-katalysierten*, die Closs^[2] durchführte: Nach 17 (!) h hatte sich aus *cc*-(1) mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Dimethylsulfoxid bei 100 °C (!) ein 50:1-Gleichgewicht zwischen *tt*-(1) und *cc*-(1) gebildet. Zwi-

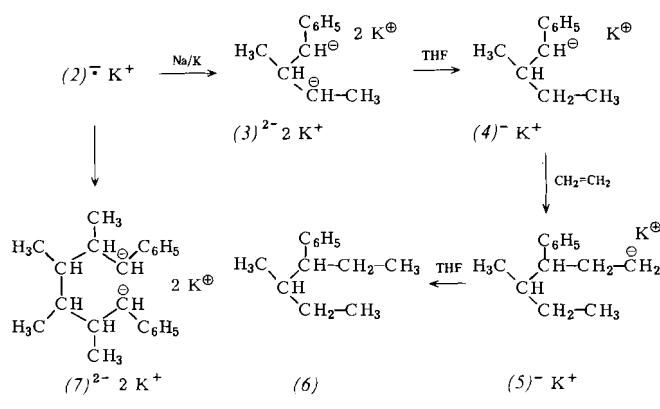
[*] Prof. Dr. G. Boche [†], Dipl.-Chem. H. Wintermayr
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[+] Korrespondenzautor. Neue Adresse:
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

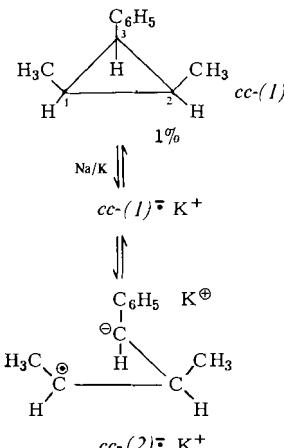
schenstufe ist hierbei das benzylyische Cyclopropyl-Anion von *tt*-(1) und *cc*-(1).

Das Auftreten von *ct*-(1) bei der Isomerisierung mit Na/K-Legierung verlangt einen Bindungsbruch zwischen C¹C³ oder C²C³^[4]. Elektronentransfer von Na/K auf (1) zu den Phenylcyclopropan-Radikalionen (1)⁻K⁺, gefolgt von Ringöffnung zu den Trimethylen-Radikalionen (2)⁻K⁺, Rotation, Ringschluß und Rücktransfer des Elektrons (Schema 1) erklären diesen Sachverhalt, der folgendermaßen bestätigt wird: Bei längerer Reaktionszeit nimmt die Ausbeute an (1) zugunsten dreier neuer Produkte ab. So erhält man nach 60 h 16% (4)⁻K⁺, 47% (6) und 37% (7)²⁻K^{+[5]} (Schema 2).



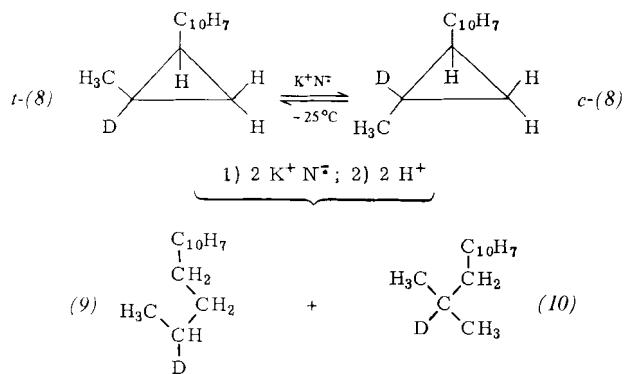
Schema 2.

(4)⁻K⁺ und (6) entstehen aus den Trimethylen-Radikalionen (2)⁻K⁺ durch Absfangen mit Na/K-Legierung, wobei intermedial die Dikalium-Verbindung (3)²⁻K⁺ auftritt. Diese wird von THF spontan zum benzylyischen



Monoanion (4)⁻K^{+[6]} protoniert^[7]. Dabei gebildetes Ethylen^[7] reagiert, insbesondere bei längerer Reaktionszeit, mit (4)⁻K⁺ zu dem Addukt (5)⁻K⁺, welches – durch abermäßige Reaktion mit THF – (6)^[6] ergibt^[8].

(7)²⁻K⁺ ist eines von drei Diastereomerenpaaren, die bei der Dimerisierung der Trimethylen-Radikalionen (2)⁻K^{+[9]} entstehen können. Nach Protonierung mit Methanol ließen sich in der Tat – wie eine Analyse durch Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC-MS) zeigt – drei „Dimere“ der Masse 294.240 (ber. 294.2348) nachweisen; ihr Zerfall lässt auf 1,1-, 1,3- und 3,3-Dimerisierung schließen^[10].



Scheme 3.

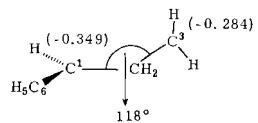
Trägt das Cyclopropan einen besseren Elektrophor^[11a], wie im Cyclopropylnaphthalin *t*-(8), erfolgt die Stereoisomerisierung zum Gleichgewicht, in dem *c*-(8) und *t*-(8) im Verhältnis 86 : 14 vorliegen, bereits durch den schwächeren Elektronenüberträger K⁺ N⁻ (bei -25 °C in 9 h) (Schema 3). Die bimolekulare Absangreaktion des intermediär gebildeten Trimethylen-Radikal anions durch K⁺ N⁻ ist auch bei 20 °C erheblich langsamer als dessen Ringschluß; dies geht aus folgendem Befund hervor: Sowohl *c*-(8) als auch *t*-(8) liefern nach Reaktion mit K⁺ N⁻ und Protonierung dasselbe Verhältnis (69 : 31) der isomeren Deuterium-Verbindungen (9) und (10)^[12].

Die reduktive Spaltung von Aryl- und Acyl-substituierten Cyclopropanen durch Elektronentransfer ist vor allem in protonischen Lösungsmitteln lange bekannt^[11], und insbesondere von Walborsky^[11h-j] wurde darauf hingewiesen, daß intermediär Trimethylen-Radikal anionen auftreten sollten. Die hier aufgezeigte reversible Bildung und die Dimerisierung dieser Spezies beweisen ihre Existenz. Gleichzeitig wird demonstriert, daß Cyclopropane des genannten Typs unter milden Bedingungen^[13] isomerisiert werden können; dies gelingt auch bei 1-Methyl-2-phenyl-, 1,2-Dimethyl-1-phenyl- und 2-Methyl-1,1-diphenylcyclopropan sowie bei 2-Methyl-spiro[cyclopropan-1,9'-fluoren].

Eingegangen am 16. März 1981 [Z 878]

- [1] a) Zusammenfassung: J. A. Berson, L. D. Pedersen, B. K. Carpenter, J. Am. Chem. Soc. 98, 122 (1976); b) Zusammenfassung: S. S. Hixson, Org. Photochem. 4, 191 (1979); siehe auch: H. D. Roth, M. L. M. Schilling, J. Am. Chem. Soc. 102, 7958 (1980).
- [2] G. L. Closs, R. A. Moss, J. Am. Chem. Soc. 86, 4042 (1964).
- [3] Gaschromatographische Analyse (SE 30, 1,5 m, 145 °C); Fehler ± 1%.
- [4] Eine Deprotonierung an C¹ und/oder C² durch Na/K-Legierung, die vor allem rascher sein müßte als an C³, ist auszuschließen. Auch der Bindungsbruch zwischen C¹ und C² ist energetisch wesentlich ungünstiger, da eine Stabilisierung des Trimethylen-Radikal anions durch die Phenylgruppe entfällt.
- [5] Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung *t*-(1) ⇌ *c*-(1) ⇌ *cc*-(1) und der Bildung der Folgeprodukte (4)⁻K⁺, (6) und (7)²⁻2K⁺ ist auch bei dieser heterogenen Reaktion eine Funktion der Rührgeschwindigkeit.
- [6] 2-Methyl-1-phenylbutan (aus der Protonierung von (4)⁻K⁺) ist mit einer von D. Dolphin, Z. Muljiani, J. Cheng und R. B. Meyer (J. Chem. Phys. 58, 413 (1973)) beschriebenen Probe identisch. 3-Methyl-4-phenylhexan (6) wurde unabhängig synthetisiert. Die Struktur wurde durch CH-Analyse sowie massen- und ¹H-NMR-spektroskopisch bestätigt.
- [7] Siehe z. B. E. Buncel: Carbanions: Mechanistic and Isotopic Aspects, Elsevier, New York 1975. Die spontane Protonierung von tertiären Alkalium-Verbindungen in THF schließt auch aus, daß die Isomerisierung auf der Dianion-Zwischenstufe stattfindet.
- [8] Über eine ähnliche Reaktion eines Benzylanions mit Ethylen aus THF wurde jüngst berichtet: M. Schlosser, P. Schneider, Helv. Chim. Acta 63, 2404 (1980). Für eine Literatursammlung über vergleichbare Reaktionen danke ich G. Decher und W. E. Russey, Juniata College, Huntington, Pennsylvania 16652, USA.
- [9] Die in Schema 1 gewählte Beschreibung der Trimethylen-Radikal anionen (2)⁻K⁺ benutzt aus Platzgründen nur eine der beiden Grenzstrukturen. Nach einer MNDO-Studie (Dr. H. U. Wagner, Universität München, unveröffentlichte Ergebnisse) liegt das 1-Phenyltrimethylen-Radi-

kal anion in einer 0.90-Anordnung vor, und es trägt nicht nur an C¹, sondern auch an C³ eine erhebliche negative Ladung:



[10] Prof. G. Spitteler, Universität Bayreuth, danken wir für Aufnahme und Interpretation der Spektren.

[11] a) L. L. Miller, L. J. Jacoby, J. Am. Chem. Soc. 91, 1130 (1969); b) S. W. Staley, J. J. Rocchio, ibid. 91, 1565 (1969); c) O. M. Nefedov, N. N. Novitskaya, A. D. Petrov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 152, 629 (1963); d) T. Norin, Acta Chem. Scand. 19, 1289 (1965); e) M. G. Dauben, E. I. Deviny, J. Org. Chem. 31, 3794 (1966); f) H. O. House, C. J. Blankley, ibid. 33, 47 (1968); g) H. E. Zimmerman, K. G. Hancock, G. C. Lické, J. Am. Chem. Soc. 90, 4892 (1968); h) H. M. Walborsky, J. B. Pierce, J. Org. Chem. 33, 4102 (1968); i) H. M. Walborsky, M. S. Aronoff, M. F. Schulman, ibid. 36, 1036 (1971); j) Prof. Walborsky hat uns am 22. 6. 1981 freundlicherweise auch die Arbeit H. M. Walborsky, E. J. Powers, Cyclopropanes. XLI. Electron Transfer from Lithium Metal Surfaces to (±) and (-)-(S)-1-Fluoro-1-methyl-2,2-diphenyl-cyclopropane, Isr. J. Chem., im Druck, zugänglich gemacht, welche auf die Dissertation E. J. Powers, Florida State University 1969, zurückgeht. Wir danken Prof. Walborsky sehr dafür.

[12] Dies steht im Gegensatz zu einer Beobachtung von Staley [11b], der bei der Reduktion von *cis*-1-Methyl- und *trans*-1-Methyl-2-phenylcyclopropan mit Lithium in Ammoniak die entsprechenden Spaltprodukte in extrem unterschiedlichen Verhältnissen erhielt.

[13] Phenylcyclopropane isomerisieren thermisch etwa bei 300 °C [1a].

Nickel-induzierte Knüpfung und Spaltung von CC-Bindungen

Von Heinz Hoberg und Antonio Herrera^[*]

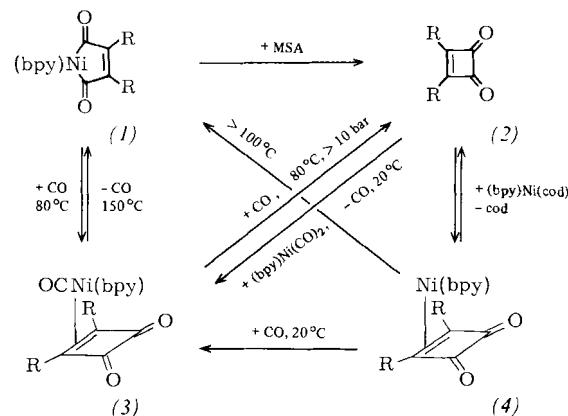
Aus 2,2'-Bipyridin(bpy)-stabilisierten Nickel(0)-Verbindungen, Carbonmonoxid und disubstituierten Alkinen (R = Alkyl, Aryl) entstehen Nickelacyclopentendione (1), die mit Maleinsäureanhydrid (MSA) bei 20 °C unter CC-Verknüpfung Cyclobutendion-Derivate (2) ergeben^[1].

Um in den CC-Verknüpfungsschritt (1) → (2) einen detaillierteren Einblick zu erhalten, haben wir für die Auslösung der reduktiven Eliminierung (Ni²⁺ → Ni⁰) andere Liganden als MSA verwendet.

Mit CO als Agens wird eine Zwischenstufe isolierbar und damit die CC-Verknüpfung und -Spaltung reversibel.

So nimmt (1) mit R = C₆H₅ in Toluol bei 80 °C zunächst ein Äquivalent CO auf, wobei die Carbonyl-C-Atome verknüpft werden. Es entsteht die Verbindung (3), in der (2) komplexgebunden vorliegt.

Erst unter einem erhöhten CO-Partialdruck (10 bar) bei 80 °C wird (2) freigesetzt und gleichzeitig (bpy)Ni(CO)₂ und zum Teil Ni(CO)₄ gebildet.



Schema 1. Herstellung von (1) und (3) sowie Reversibilität der Reaktionswege. R = C₆H₅.

[*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dr. A. Herrera
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim an der Ruhr 1