

Scheme 3.

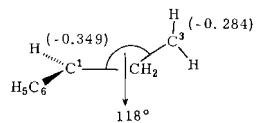
Trägt das Cyclopropan einen besseren Elektrophor^[11a], wie im Cyclopropylnaphthalin *t*-(8), erfolgt die Stereoisomerisierung zum Gleichgewicht, in dem *c*-(8) und *t*-(8) im Verhältnis 86 : 14 vorliegen, bereits durch den schwächeren Elektronenüberträger K⁺ N⁻ (bei -25 °C in 9 h) (Schema 3). Die bimolekulare 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^[*]

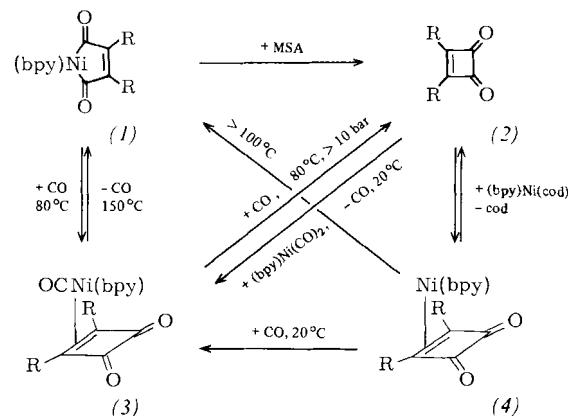
Aus 2,2'-Bipyridin(bpy)-stabilisierten Nickel(0)-Verbindungen, Carbonmonoxid und disubstituierten Alkinen (R = Alkyl, Aryl) entstehen Nickelacyclopentendione (1), die mit Maleinsäureanhydrid (MSA) bei 20 °C unter CC-Verknüpfung Cyclobutendion-Derivate (2) ergeben^[1].

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

(3) konnte auch durch Reaktion von (2) mit (bpy) $\text{Ni}(\text{CO})_2$ unter Abspaltung von CO bei 20°C und aus (4) durch Umsetzung mit CO gewonnen werden. (4) selbst entsteht aus (2) mit (bpy) $\text{Ni}(\text{cod})$, ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) (Schema 1).

(3) kristallisiert in roten Blättchen und ist diamagnetisch. Das Massenspektrum enthält nur die Fragment-Ionen m/z 156 (bpy), 178 (Tolan) und 234 (2). Das IR-Spektrum (KBr) zeigt bei 2000 cm^{-1} (Ni—CO) und im $>\text{C}=\text{O}$ -Bereich bei 1680 und 1660 charakteristische Banden. Die Hydrolyse (2 N H_2SO_4 , 20°C) liefert (2).

Die CC-Verknüpfung (1)→(3) ist reversibel: (3) spaltet beim Erhitzen auf ca. 150°C das komplexgebundene CO ab. Unter oxidativer Addition (Übergang $\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+}$) bildet sich das Nickelacyclopenten (1) zurück. Aus dem CO-freien (4) entsteht ebenfalls bei 100°C in 3 h (1).

Nach der Röntgen-Strukturanalyse^[2] ist in (3) das (CO) $\text{Ni}(\text{bpy})$ -Fragment so an die CC-Doppelbindung des Cyclobutendion-Systems (2) gebunden, daß das (bpy) oberhalb der Carbonylgruppen, der CO-Ligand dagegen auf der Seite der Phenylreste liegt (Abb. 1).

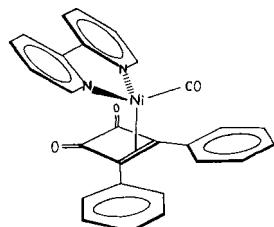


Abb. 1. Struktur von (3) im Kristall.

Arbeitsvorschrift

(3) aus (1): 4.04 g (8.99 mmol) (1) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ^[1]), in 50 mL Toluol suspendiert, nimmt bei 80°C und 1 bar innerhalb von 6 h 200 mL (9.0 mmol) CO auf, wobei eine rote Lösung entsteht. Die bei Raumtemperatur nach 48 h ausgeschiedenen roten Kristalle werden abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 1.68 g (39%) (3).

(3) aus (2) und (bpy) $\text{Ni}(\text{CO})_2$: Zu 1.26 g (4.7 mmol) (bpy) $\text{Ni}(\text{CO})_2$ ^[3] in 30 mL Tetrahydrofuran (THF) werden bei Raumtemperatur 1.1 g (4.7 mmol) (2)^[1] in 20 mL THF getropft. Die rotviolette Lösung verfärbt sich allmählich rotbraun, wobei unter Gasentwicklung ein Niederschlag ausfällt. Innerhalb von 6 h werden 95 mL (4.2 mmol) CO aufgefangen, der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 1.78 g (80%) (3).

(1) aus (3): 1.5 g (3.2 mmol) (3) werden in 50 mL Decalin suspendiert und auf 150°C erhitzt, wobei eine Gasentwicklung eintritt. Innerhalb von ca. 6 h werden 65 mL (2.9 mmol) CO aufgefangen. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 1.34 g (95%) (1).

(4) aus (2): Zu 1.8 g (5.5 mmol) (bpy) $\text{Ni}(\text{cod})$ ^[4] in 50 mL THF werden 1.3 g (5.5 mmol) (2)^[1] in 20 mL THF getropft. Die nach 24 h ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 2.24 g (91%) (4).

(3) aus (4): Eine Suspension von 1.3 g (2.9 mmol) (4) in 50 mL Toluol nimmt innerhalb von 24 h bei 1 bar 25 mL CO auf, wobei eine Lösung entsteht. Die nach ca. 6 Tagen bei -20°C ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 0.48 g (35%) (3).

Eingegangen am 17. März 1981 [Z 879]

[1] H. Hoberg, A. Herrera, Angew. Chem. 92, 951 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 927 (1980).

[2] C. Krüger, Y.-H. Tsay, unveröffentlichte Ergebnisse.

[3] E. Zahn, Dissertation, Technische Hochschule München 1959.

[4] E. Dinjus, J. Gorski, H. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem. 422, 75 (1976).

Aldehyde durch Formylierung von Grignard- und Organolithium-Reagentien mit *N*-Formylpiperidin^[**]

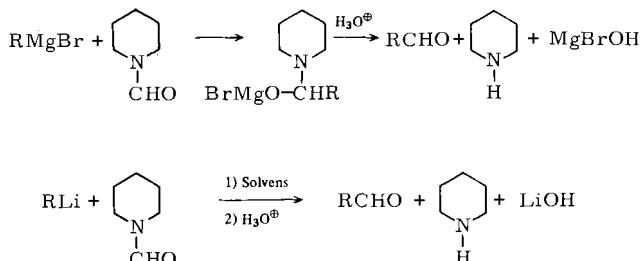
Von George A. Olah und Massoud Arvanaghi^[†]

Nachdem wir Methoden zur elektrophilen Formylierung mit Ameisensäurefluorid und -anhydrid entwickelt hatten^[1], beschäftigten wir uns mit nucleophilen Formylierungen über Grignard- und Organolithium-Reagentien, einem Reaktionstyp also, den man schon seit langem präparativ zu nutzen versucht^[2]. Formylfluorid reagiert zwar mit diesen Verbindungen zu formylierten Produkten, aber die Reaktion verläuft nicht zufriedenstellend, und es sind schwer zugängliche Reagentien notwendig.

Rathke et al. berichteten 1976 über die Umsetzung von (Dichlormethyl)diisopropoxyboran mit Organolithium- und Organomagnesium-Reagentien^[3]; nach Oxidation mit H_2O_2 erhielten sie dabei Aldehyde. Als Syntheseweg erscheint dieses Verfahren unattraktiv.

Comins und Meyers benutzten in ähnlichen Reaktionen als Formylierungsreagens 2-(*N*-Methyl-*N*-formyl-amino)piperidin^[4]. Es wurde angenommen, daß der zusätzliche Ligand (Pyridinstickstoff) und die leichte Bildung eines sechsgliedrigen Chelatrings die Freisetzung des Aldehyds unter den Reaktionsbedingungen verhindert und somit auch dessen Reaktion mit der Organometall-Verbindung.

Wir berichten über eine effiziente und einfache Methode zur Formylierung von Grignard- und Organolithium-Reagentien mit dem billigen und leicht verfügbaren *N*-Formyl-



piperidin. Die in Ether oder Kohlenwasserstoffen schon bei Raumtemperatur verlaufende Reaktion gelingt mit Aryl-, Alkyl-, Vinyl- und Ethinylolithium- und Grignard-Verbindungen, wobei nach Aufarbeitung unter sauren Bedingungen direkt die Aldehyde in sehr guten Ausbeuten erhalten werden (Tabelle 1). Keine der bekannten Methoden weist eine ähnliche Anwendungsbreite auf.

Piperidin läßt sich, falls notwendig, problemlos zurückgewinnen; auch seine Wiederverwendung ist nach Carboonylierung mit CO möglich, was für Umsetzungen im großen Maßstab von Bedeutung sein könnte.

Da in diesem System neben dem Piperidinstickstoff kein weiterer Ligand vorhanden ist, nehmen wir an, daß auch

[†] Prof. Dr. G. A. Olah, M. Arvanaghi
Hydrocarbon Research Institute and Department of Chemistry
University of Southern California
University Park, Los Angeles, CA 90007 (USA)

[**] Synthesemethoden und -reaktionen, 102. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom National Institute of Health und der National Science Foundation sowie von der Reilly Tar and Chemical Corporation (Spende von *N*-Formylpiperidin) unterstützt. G. A. O. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Senior U. S. Scientist Award und Prof. P. von R. Schleyer für seine Gastfreundschaft. - 101. Mitteilung: G. A. Olah, S. C. Narang, L. D. Field, R. Karpeles, J. Org. Chem., im Druck.