

(3) konnte auch durch Reaktion von (2) mit (bpy)Ni(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)Ni(cod), (cod=1,5-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 >C=O-Bereich bei 1680 und 1660 charakteristische Banden. Die Hydrolyse (2 N H₂SO₄, 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 Ni⁰→Ni²⁺) 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)Ni(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).

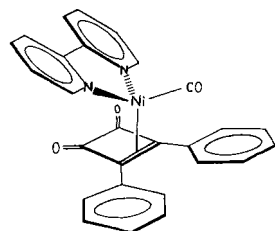


Abb. 1. Struktur von (3) im Kristall.

Arbeitsvorschrift

(3) aus (1): 4.04 g (8.99 mmol) (1) (R=C₆H₅^[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)Ni(CO)₂: Zu 1.26 g (4.7 mmol) (bpy)Ni(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)Ni(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^[**]

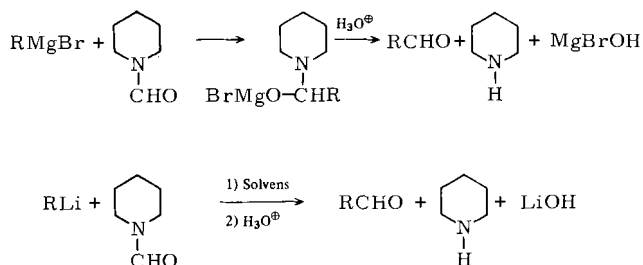
Von George A. Olah und Massoud Arvanaghi^[*]

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 H₂O₂ 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)-pyridin^[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 Ethynyllithium- 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 Carboxylierung 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.

Tabelle 1. Aldehyde durch Reaktion von Grignard- und Organolithium-Verbindungen mit *N*-Formylpiperidin.

RMgX oder RLi	Ausb. [%] [a]	Solvens	Fp [°C] oder Kp [°C/Torr] gefunden	Lit. [5]
C ₆ H ₅ -MgBr	96		63-64/10	179/751
C ₆ H ₅ CH ₂ -MgCl	89		76-78/10	88/18
1-Naphthyl-MgBr	94		142/6	156/19
9-Phenanthryl-MgBr	97	Ether	108.4	103
C ₆ H ₅ C≡C-MgI	85	oder	65/0.1	65/0.1
C ₆ H ₅ CH=CH-MgBr	86	THF	85/2	130/20
<i>c</i> -C ₃ H ₅ -MgBr	80		101-102/760	97/100/740 [6]
<i>c</i> -C ₃ H ₅ -MgBr	72		73-76/100	41-42/18 [7]
2-Norbornyl-MgBr	76 [b]		52/7	70-72/22 [8]
<i>sec</i> -Butyl-Li	77	<i>n</i> -Hexan	91-94/760	90-92/760
<i>n</i> -Butyl-Li	83	<i>n</i> -Hexan	101/760	102.5-103/760
<i>c</i> -C ₃ H ₅ -Li	75	Ether	96-98/740	97-100/740 [6]
C ₆ H ₅ -Li	94	Benzol	63-64/10	179/751
C ₆ H ₅ C≡C-Li	94	<i>n</i> -Hexan	65/0.1	65/0.1
C ₆ H ₅ C≡C-Li	93	Ether	65/0.1	65/0.1

[a] Die Ausbeute an Aldehyden bezieht sich auf destillierte oder umkristallisierte Produkte; sie geben IR- und ¹H-NMR-Daten, die mit denen authentischer Proben übereinstimmen. [b] Ausgehend von reinem *exo*-Norbornylbromid wurde ein Gemisch von *exo*- und *endo*-Norbornylcarbaldehyd (3:1) erhalten, das ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

bei der Formylierung mit 2-(*N*-Methyl-*N*-formyl-amino)pyridin die Chelatisierung keine entscheidende Rolle spielt.

Die Formylierung von Organolithium- und Grignard-Verbindungen gelingt also mühelos und unter milden Bedingungen mit einem sehr einfach erhältlichen Reagens.

Arbeitsvorschrift

A) Formylierung von Grignard-Verbindungen: Unter Rühren werden bei 0°C zu einer frisch hergestellten Lösung von 10 mmol Grignard-Verbindung in 15 mL Ether oder Tetrahydrofuran langsam innerhalb von 2 min 10 mL einer Lösung von 10 mmol *N*-Formylpiperidin in Ether zugegeben; dabei findet eine exotherme Reaktion statt. Es wird weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt; dann gibt man soviel 3 N HCl zum Reaktionsgemisch, daß es sauer ist. Nach Extraktion mit Ether wird die etherische Lösung sukzessive mit Wasser, mit gesättigter NaHCO₃- und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein Aldehyd erhalten, der durch Destillation oder Kristallisation weiter gereinigt werden kann.

B) Formylierung von Organolithium-Verbindungen: Wie unter A) beschrieben werden 10 mL einer frisch bereiteten Lösung (Solvens siehe Tabelle 1) der Organolithium-Verbindung mit 15 mL einer Suspension oder einer etherischen Lösung von *N*-Formylpiperidin umgesetzt. Nach schwach exothermer Reaktion wird noch 10 min gerührt und dann wie unter A) beschrieben aufgearbeitet.

Eingegangen am 30. Januar 1981 [Z 863]

CAS-Registry-Nummern:

N-Formylpiperidin: 2591-86-8 / Piperidin: 110-89-4 / 1-naphthaldehyd: 66-77-3 / 9-Phenanthraldehyd: 4707-71-5 / *endo*-2-Norbornancarbaldehyd: 3574-54-7 / *exo*-2-Norbornancarbaldehyd: 3574-55-8 / 1-Naphthylbromid: 90-11-9 / 9-Phenanthrylbromid: 573-17-1 / *endo*- bzw. *exo*-2-Norbornylbromid: 13237-87-1 bzw. 2534-77-2 / *s*-BuLi: 598-30-1 / *n*-BuLi: 109-72-8 / *s*- bzw. *n*-Butyl-CHO: 96-17-3 bzw. 110-62-3 / C₆H₅Br: 108-86-1 / C₆H₅CH₂Cl: 100-44-7 / C₆H₅C≡Cl: 932-88-7 / C₆H₅CH=CHBr: 103-64-0 / *c*-C₃H₅Br: 4333-56-6 / *c*-C₃H₅Br: 137-43-9 / *c*-C₃H₅Li: 3002-94-6 / C₆H₅Li: 591-51-5 / C₆H₅C≡CLi: 4440-01-1 / C₆H₅CHO: 100-52-7 / C₆H₅CH₂CHO: 122-78-1 / C₆H₅C≡CHO: 2579-22-8 / C₆H₅CH=CHCHO: 104-55-2 / *c*-C₃H₅CHO: 1489-69-6 / *c*-C₃H₅CHO: 872-53-7.

[1] a) G. A. Olah, Y. D. Vankar, M. Arvanaghi, J. Sommer, Angew. Chem. 91, 649 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 614 (1979); b) G. A. Olah, S.

J. Kuhn, Chem. Ber. 89, 2211 (1956); J. Am. Chem. Soc. 82, 2380 (1960).

[2] F. Sato, K. Oguro, H. Watanabe, M. Sato, Tetrahedron Lett. 1980, 2869.

[3] M. W. Rathke, E. Chao, G. Wu, J. Organomet. Chem. 122, 145 (1976); siehe auch: D. S. Matteson, D. Majumdar, J. Am. Chem. Soc. 102, 7588 (1980).

[4] D. L. Comins, A. I. Meyers, Synthesis 1978, 403, zit. Lit.; A. I. Meyers, D. L. Comins, Tetrahedron Lett. 1978, 5179.

[5] Dictionary of Organic Compounds, Oxford University Press, New York 1965.

[6] H. C. Brown, A. Tsukamoto, J. Am. Chem. Soc. 83, 2016 (1961).

[7] S. M. Naqui, J. P. Horwitz, R. Filler, J. Am. Chem. Soc. 79, 6283 (1957).

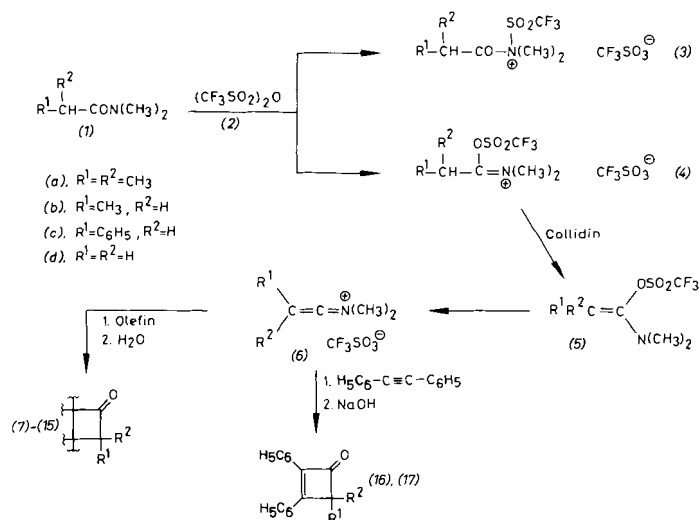
[8] Handbook of Chemistry and Physics, 57. Aufl., The Chemical Rubber Co., Cleveland 1976-77.

Cyclobutanon- und Cyclobutenon-Derivate durch Reaktion tertiärer Amide mit Alkenen bzw. Alkinen^[**]

Von Jean-Bernard Falmagne, José Escudero, Safia Taleb-Sahraoui und Léon Ghosez^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Nützlichkeit von *N,N*-Dialkyl-*N*-alkylen-ammonium(Keteniminium)-Salzen für die Synthese viergliedriger Ringe zeigt sich bei der Cycloaddition von Tetramethylketeniminium-Salzen an Alkene^[1a] und Alkine^[1b]. Die Methode erfährt jedoch eine wesentliche Einschränkung: Während „Keto-Keteniminium“-Salze, die aus α -Halogenenaminen^[2] mit Lewis-Säuren erzeugt wurden, cycloaddieren, tun dies „Aldo-Keteniminium“-Salze nicht, da sie häufig schneller mit dem α -Halogenenamin, ihrem Vorläufer, reagieren als mit dem Alken oder Alkin^[3]. Diese Einschränkung sollte bei Verwendung nicht-nucleophiler Vorläufer der Keteniminium-Salze nicht auftreten; wir nahmen an, daß die 1-Dialkylaminoalkenyl-trifluormethansulfonate (5) geeignete Reagentien seien.



Die Alkylierung der tertiären Amide (1) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (2) ergibt ein Gemisch der O-acyl-

[*] Prof. Dr. L. Ghosez, Lic. J. B. Falmagne, Lic. J. Escudero, Lic. S. Taleb-Sahraoui
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse
Université Catholique de Louvain
Place L. Pasteur, B-1348 Louvain-La-Neuve (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde vom „Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique“, der „Administration Générale pour la Coopération au Développement“ und dem „Service de Programmation de la Politique Scientifique“ (Contrat 79/84-13) unterstützt.