

Elam, R. D. Clark, J. C. Martin, *Br. Pat.* 1014653; *Chem. Abstr.* 64 (1966) 11092d.

- [10] Vgl. dazu: H. W. Moore, W. G. Duncan, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 156.
 [11] Vgl. dazu: G. Himbert, L. Henn, *Angew. Chem.* 94 (1982) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 620; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1473; G. Himbert, K. Diehl in: *Chemiedozententagung 1984, Wissenschaftliches Programm und Vortragsreferate*, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 24.

Hochdrucksynthesen: Die Henry-Reaktion**

Von Kiyoshi Matsumoto*

Die Henry- oder Nitroaldol-Reaktion ist eine der wichtigsten Methoden zur CC-Verknüpfung, insbesondere, da die Nitrogruppe der entstehenden aliphatischen Nitroverbindungen in andere funktionelle Gruppen wie Amine, Alkohole, Aldehyde und Ketone umgewandelt werden kann^[1]. Die Reaktion hängt jedoch stark von sterischen Faktoren ab und „verläuft umso schlechter, je mehr Substituenten an den zu verbindenden C-Atomen sitzen“^[2]. Abgesehen von Umsetzungen mit Nitromethan sind die Ausbeuten sehr niedrig, wenn auch einige Verbesserungen gelangen^[2,3]. So war keine Henry-Reaktion von Nitroalkanen mit 2-Methylcyclohexanon bekannt, und mit höheren Nitroalkanen ergaben 3- und 4-Methylcyclohexanon nur geringe Ausbeuten an Nitroalkoholen^[4]. Wir haben jetzt gefunden, daß sich hoher Druck und Zugabe von *n*Bu₄NF als Katalysator in einigen Fällen positiv auswirken^[5,6].

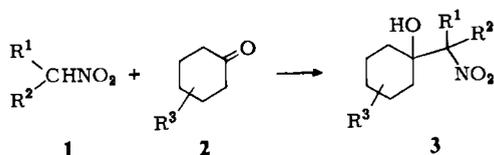


Tabelle 1. Bildung von Nitroalkoholen 3 [a] aus Nitroalkanen 1 und Ketonen 2 (9 kbar, 30°C, 4 d) [6].

R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%] [a]	Kp [°C/Torr] Fp [°C]
H	H	2-CH ₃	50 (0 [4])	68–69/2
		3-CH ₃	61 (29 [4])	79–80/2
CH ₃	H	2-CH ₃	41 [b] (0 [4])	78–79/2
		3-CH ₃	87 [c] (10 [4])	74–75/2
		4-CH ₃ [d]	60 (14 [4])	73–75/2
C ₂ H ₅	H	2-CH ₃	40 (0 [4])	88–89/2
		3-CH ₃	81 (5 [4])	84–85/2
		4-CH ₃	89 (10 [4])	85–86/2
		[e]	86 (40 [7]; 20 [8])	90–92/9
CH ₃	CH ₃	H	74 (45 [8])	56–57 [f]
		[e]	53 (19 [8])	66–70 [g]

[a] Die Ausbeuten wurden nicht optimiert. Neue Nitroalkohole wiesen korrekte Elementaranalysen auf; alle Produkte ergaben befriedigende IR- und ¹H-NMR-Spektren. Literaturausbeuten in Klammern. [b] Mit Piperidin als Katalysator 14%. [c] Mit Piperidin als Katalysator 52%. [d] 6 kbar. [e] Als Keton wurde Aceton verwendet. [f] Umkristallisiert aus *n*-Pentan. [g] Bei 70–75°C (Badtemp.)/9 Torr sublimiert.

Tabelle 1 zeigt, daß sogar 2-Methylcyclohexanon die entsprechenden Nitroalkohole in respektablen Ausbeuten liefert und daß mit 3- und 4-Methylcyclohexanon die Ausbeuten wesentlich erhöht werden konnten^[9]. *n*Bu₄NF ist ein besserer Katalysator als Piperidin (siehe Fußnoten [b, c] in Tabelle 1). Durch Erhöhung des Drucks kann dem-

[*] Prof. Dr. K. Matsumoto
 Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences
 Kyoto University, Kyoto 606 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Erziehungsministerium unterstützt.

nach der Anwendungsbereich der Henry-Reaktion erweitert werden.

Eingegangen am 2. April,
 in veränderter Fassung am 1. Juni 1984 [Z 784]

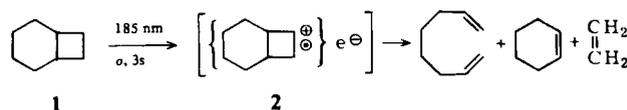
- [1] Zusammenfassung über die Verwendung nitroaliphatischer Verbindungen und die Henry-Reaktion in der Organischen Synthese. D. Seebach, E. W. Colvin, F. Lehr, T. Weller, *Chimia* 33 (1979) 1; H. Baer, L. Urbas in H. Feuer: *The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups*. Interscience, New York 1970, S. 75; zit. Lit.
 [2] D. Seebach, F. Lehr, *Angew. Chem.* 88 (1976) 540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 505.
 [3] E. W. Colvin, D. Seebach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 689.
 [4] D. V. Nightingale, F. B. Erickson, N. C. Knight, *J. Org. Chem.* 15 (1950) 782.
 [5] Beschreibung der Hochdruckapparatur: K. Matsumoto, A. Sera, T. Uchida, *Synthesis*, im Druck; neuere Zusammenfassungen über Hochdruckreaktionen: P. Welzel, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 31 (1983) 148; W. J. le Noble, *Chem. Unserer Zeit* 17 (1983) 152.
 [6] Arbeitsvorschrift: Eine Mischung aus Keton 2 (16 mmol) und Nitroalkan 1 (24 mmol) wird mit einer 1 M Lösung von *n*Bu₄NF in Tetrahydrofuran versetzt und 4 d in einer 10mL-Teflonampulle bei ca. 30°C und 9 kbar aufbewahrt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit 97 mL Benzol und 3 mL Essigsäure verdünnt und zur Entfernung des Katalysators mehrmals mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit MgSO₄ getrocknet, eingeengt und unter reduziertem Druck von Solvens und Ausgangsmaterialien befreit. Der Rückstand wird umkristallisiert oder im Vakuum destilliert (siehe Tabelle 1).
 [7] F. Lehr, J. Gonnermann, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 2258.
 [8] L. M. Kozlov, E. F. Fink, G. B. Liorber, *Tr. Kazan. Khim. Tekhnol. Inst.* 23 (1957) 148; *Chem. Abstr.* 52 (1958) 8933i.
 [9] Statt durch hohen Druck können die meisten Reaktionen auch durch Verwendung der Lithium- α -lithionitronat Li^o[RCLi=NO₂^o] erzwungen werden [7].

Direkte photochemische Spaltung des Cyclobutanrings in Bicyclo[4.2.0]octan durch 185nm-Bestrahlung in Lösung**

Von Waldemar Adam* und Thomas Oppenländer

Analog zu Cyclopropanen, deren interessante und vielfältige 185nm-Photochemie in Kohlenwasserstoff-Lösung kürzlich beschrieben wurde^[1], sollten Cyclobutane im Vakuum-UV-Bereich photoaktiv sein, da sie unterhalb von 200 nm absorbieren ($\sigma^* \leftarrow \sigma$ - und Rydberg-Übergänge)^[2]. Cyclobutane lassen sich effektiv durch photochemisch induzierten Elektronen-Transfer mit Chinonen spalten^[3], die dabei als Elektronenacceptoren wirken. Diese Photospaltung, die über radikalkationische Zwischenstufen verläuft, spielt eine entscheidende Rolle bei der Zerlegung von Thymin-Dimeren durch enzymatische Photoreaktivierung^[4]. Da (σ , 3s)-Rydberg-Anregung zu Zwischenstufen mit radikalkationischem Charakter führt^[2], erschien es uns wichtig, die photochemische Spaltung von Cyclobutanen ohne chromophore Substituenten durch 185nm-Photonen in Lösung zu untersuchen. Daß diese Spaltung möglich ist, zeigen wir am Beispiel von Bicyclo[4.2.0]octan 1.

Bestrahlung einer 0.044 M Lösung von 1 in *n*-Pentan mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (ca. 10% 185 nm,



[*] Prof. Dr. W. Adam, Dipl.-Chem. T. Oppenländer
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. T. O. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.

Rest höhere Wellenlängen, Fa. Grüntzel, Karlsruhe) ergab 1,7-Octadien, Cyclohexen und Ethylen. Die Photoprodukte wurden durch Coinjektion in drei verschiedene GC-Glaskapillarsäulen (86 m Polypropylenglycol, 50 m OV 101 und 50 m Carbowax 20 M) identifiziert. 1,7-Octadien und Cyclohexen wurden zusätzlich durch GC/MS-Kopplung anhand ihrer charakteristischen Fragmentierungsmuster nachgewiesen. Schließlich konnte 1,7-Octadien durch präparative Gaschromatographie an einer gepackten Glassäule (1.5 m x 8 mm, 10% 3,3'-Oxydipropionitril auf Chromosorb WHP, 100/120) angereichert und ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert werden. Das 90MHz-¹H-NMR-Spektrum stimmte mit dem einer authentischen Probe überein.

Kontrollexperimente bestätigten, daß bei der 185nm-Be-strahlung von **1** kein Cycloocten entsteht. Bei 254nm-Anregung (Hauptemissionslinie der Quecksilber-Niederdrucklampe) ist **1** photostabil. Durch quantitative gaschromatographische Analyse (50 m SE 30) ließ sich zeigen, daß das Verhältnis von 1,7-Octadien zu Cyclohexen im Photolysat 70 : 30 beträgt. Die Massenbilanz war während der ersten 40 min der 185nm-Bestrahlung >98%. Die Bestimmung der Quantenausbeuten unter Anwendung der (Z/E)-Isomerisierung von Cycloocten als Actinometer^[5] ergab für die Zersetzung des Substrates $\Phi_S = 0.12 \pm 0.01$. Die Quantenausbeuten der Produktbildung betragen $\Phi_P = 0.10 \pm 0.01$ für 1,7-Octadien und $\Phi_P = 0.030 \pm 0.003$ für Cyclohexen. Zum Vergleich wurde **1** blitzpyrolysiert (Destillation bei 18 Torr durch ein 450°C heißes Quarzrohr). Dabei wurden 1,7-Octadien und Cyclohexen im Verhältnis 11 : 89 gefunden^[6]. Es entstand auch Ethylen, das quantitativ aber schwer nachzuweisen ist.

Analoge Photoreaktionen von **1** bei höheren Wellenlängen^[7] gibt es nicht, da dieses alkylsubstituierte Cyclobutan keine UV-Absorption > 200 nm aufweist. Die Quecksilbersensibilisierten Photoreaktionen von Cycloocten bei 254 nm führt sogar zu **1**, und zwar über das intermediäre 1,4-Cyclooctylen (1,4-Cyclooctandiylo)^[8]. Da bei der 185nm-Photolyse von **1** kein Cycloocten entsteht, scheidet dieses 1,4-Diradikal zumindest im Grundzustand als Zwischenstufe aus. Beispielsweise liefert die Thermolyse des Azoalkans 7,8-Diazabicyclo[4.2.2]dec-7-en, die über 1,4-Cyclooctylen im Grundzustand verlaufen muß, sowohl **1** als auch Cycloocten^[9]. Schließlich spricht auch der Befund, daß die Blitzpyrolyse von **1** hauptsächlich zu Cyclohexen und Ethylen führt^[6], gegen eine nennenswerte Beteiligung von 1,4-Cyclooctylen als Zwischenstufe der 185nm-Photolyse von **1**.

Da Cyclobutanringe in Thymin-Dimeren durch Elektronen-Transferphotolyse mit Chinonen über intermediäre Radikalkationen gespalten werden^[3], postulieren wir, daß die beobachtete Fragmentierung von **1** bei der 185nm-Bestrahlung durch ($\sigma,3s$)-Rydberg-Anregung zustande kommt. Anhebung eines Elektrons in das 3s-Molekülorbital erzeugt eine Spezies **2** mit radikalkationischem Charakter^[10]; Spaltung des Vierrings in **2** und Rückfall des Elektrons sollte zu den Produkten führen. Symmetrieargumente^[11] legen nahe, daß ein solcher Prozeß leicht möglich ist. Der Nachweis, daß sich Cyclobutane durch 185nm-Bestrahlung spalten lassen, sollte zu neuen mechanistischen Untersuchungen anregen.

Eingegangen am 9. April,
in veränderter Fassung am 6. Juni 1984 [Z 792]

[1] a) R. Srinivasan, J. A. Ors, T. Baum, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1950; b) W. Adam, T. Oppenländer, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5391.

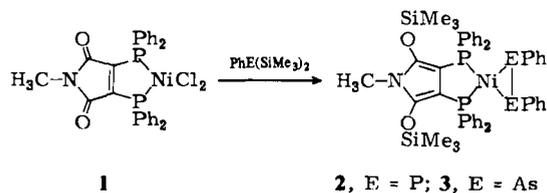
[2] M. B. Robin: *Higher Excited States of Polyatomic Molecules, Vol. 1*, Academic Press, New York 1975, S. 146.

- [3] H. D. Roth, A. A. Lamola, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1013.
[4] J. C. Sutherland, *Photochem. Photobiol.* 25 (1977) 435.
[5] W. Adam, T. Oppenländer, *Photochem. Photobiol.*, im Druck.
[6] J. E. Baldwin, P. W. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7192, erhielten Cyclohexen als Hauptprodukt.
[7] Cyclobutane mit Chromophoren können durch Photolyse bei Wellenlängen > 200 nm gespalten werden; siehe E. Schaumann, R. Ketcham, *Angew. Chem.* 94 (1982) 231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 225. Direkte 185nm-Photospaltung eines funktionalisierten Cyclobutanerivats siehe M. G. Steinmetz, E. J. Stark, Y.-P. Yen, R. T. Mayes, R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7209.
[8] Y. Inoue, K. Moritsugu, S. Takamuku, H. Sakurai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1976, 569.
[9] C. J. Samuel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 131.
[10] P. J. Kropp in A. Padwa: *Organic Photochemistry, Vol. 4*, Marcel Dekker, New York 1980, S. 1.
[11] N. L. Bauld, D. J. Bellville, P. Pabon, R. Chelsky, G. Green, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2378.

Zur Reaktion von [2,3-Bis(diphenylphosphino)-N-methylmaleinimid]nickel(II)-chlorid mit $\text{PhE}(\text{SiMe}_3)_2$ (E = P, As)**

Von Dieter Fenske* und Kurt Merzweiler

Phosphankomplexe von NiCl_2 reagieren mit silylierten Phosphanen auf unterschiedliche Weise, z. B. erhält man durch Umsetzung von $(\text{R}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) und $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ Diphosphenkomplexe $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{P}(\text{SiMe}_3)_2)^{11}$. Dagegen führt die Reaktion von NiCl_2 und PPh_3 mit $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ zu Clustern $\text{Ni}_8\text{X}_4(\text{PPh}_3)_4(\mu_4\text{-PPh})_6$ ($\text{X} = \text{Cl}^\ominus, \text{CO}$)^[2]. Um derartige Cluster mit zweizähligen Phosphanliganden herzustellen, setzten wir den NiCl_2 -Komplex **1**^[3] von 2,3-Bis(diphenylphosphino)-N-methylmaleinimid mit $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ um. Dabei entsteht in 60% Ausbeute der gelbe Diphosphenkomplex **2**^[4]. Unter analogen Bedingungen erhält man aus **1** und $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$ eine zu **2** isostrukturale Verbindung mit einem $\text{PhAs} = \text{AsPh}$ -Liganden^[4].



Nach ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen reagiert das Silylphosphan zunächst mit dem Maleinimid-Liganden. Die Diphospheneinheit am Nickel bildet sich anschließend vermutlich über einen Komplex mit zwei terminalen $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)$ -Gruppen analog zu Reaktionen von $(\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{PR}_2)\text{NiCl}_2$ mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{R}'\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[5] ($\text{R} = \text{Et}, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}, t\text{Bu}$).

Im IR-Spektrum von **2** und **3** beobachtet man $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ bei 1542 und 1522 bzw. 1534, 1555 und 1572 cm^{-1} . Für die P-Atome der PPh_2 - bzw. PPh -Liganden findet man im ³¹P-NMR-Spektrum von **2** jeweils ein Triplett ($J_{\text{PP}} = 30$ Hz) bei $\delta = +36.5$ bzw. -4.9 ^[6].

Die Kristallstrukturanalyse ergab, daß **2**^[7] und **3** (Abb. 1)^[8] praktisch die gleiche Molekülstruktur haben. Im Diar-

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. K. Merzweiler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Gebäude-Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Institut für Kristallographie (kristallographische Daten) unterstützt. Prof. Dr. H. Schäfer (Karlsruhe) danken wir für die Hilfe bei der Diskussion der ³¹P-NMR-Spektren.