

Iminen an Vinyliden-eisenkomplexe bekannt^[11]. Neuartig für Vinylidenkomplexe ist die Umsetzung von **2b** mit $t\text{BuN}=\text{C}=\text{N}t\text{Bu}$, die den Isocyanidkomplex **6b**^[12] liefert [Gl. (d)]. Diese Metathesereaktion zwischen der Vinyliden-C=C-Bindung und der Carbodiimid-N=C-Bindung verläuft möglicherweise über den Carbenkomplex **7** als Zwischenstufe, der dann in einer Retro-Cycloaddition die beobachteten Produkte bildet. Für die Addition von $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}=\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_{11}$ an $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3]$, bei der sich eine zu **7** analoge Chromverbindung isolieren lässt, wurde ein Vinylidenkomplex als Zwischenstufe vorgeschlagen^[13].

Die vorgestellten Reaktionen zeigen die hohe Reaktivität des Vinylidenkomplexes **2b**. Insbesondere die Criss-cross-Cycloaddition mit Benzalazin weist diese Verbindung als potentes 1,3-Dipolarophil aus, das Cycloadditionen mit einer Vielzahl von Substraten eingehen sollte. Interessanterweise reagiert der Vinylidenmangan-Komplex **2a** nicht so leicht mit Benzalazin, Iminen oder $t\text{BuN}=\text{C}=\text{N}t\text{Bu}$, was auf eine verminderte Elektrophilie des α -C-Atoms des Vinylidenliganden in **2a** im Vergleich zu demjenigen im Rheniumkomplex **2b** schließen lässt. Der sehr viel stärker elektrophile Carbinkomplex **1a** setzt sich schnell mit jedem dieser Substrate um und liefert, nach Zugabe von Et_3N , die zu den Rheniumkomplexen analogen Produkte **3a**, **5a** und **6a**. Folglich werden die Mangankomplexe nach der Addition des Substrats, die Rheniumkomplexe jedoch vor der Addition deprotoniert.

Experimentelles

Löst man $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\equiv\text{CCH}_3]\text{[BCl}_4]$ in CH_2Cl_2 bei -50°C , erfolgt schnelle Deprotonierung unter Bildung von gasförmigem HCl (Rotfärbung von Lackmuspapier) und Komplex **2b** (IR-spektroskopisch nachweisbar). Ein zweifacher Überschuss an Benzalazin wurde zugegeben, die Lösung bei 0°C 1 h lang gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde chromatographiert (neutrales Al_2O_3) und in einer gelben Bande $[\text{PhCH}=\text{NN}=\text{CPh}, \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan} (1:1)]$ sowie eine nachfolgende gelbe Bande [**3b**, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan} (3:1)$, 53 % Ausbeute] getrennt.

2a: IR (CH_2Cl_2 , ca. -50°C): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1998, 1935 (\text{CO}), 1623 (\text{C}=\text{C}); \text{2b:}$ IR (CH_2Cl_2 , ca. -50°C): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1990, 1915 (\text{CO}), 1629 (\text{C}=\text{C}); ^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -10°C): $\delta = 2.32$ (s, 2 H, CH_2), 5.48 (s, 5 H, Cp).

Um **3a** herzustellen, wurde ein zweifacher Überschuss an Benzalazin bei -50°C zu einer Lösung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CCH}_3]\text{[BCl}_4]$ in THF gegeben. Die Lösung wurde 3 h bei -50°C gerührt. Nach Aufwärmen auf 22°C entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum und trennte das erhaltene rote Öl chromatographisch an einer neutralen Aluminiumoxidsäule in eine gelbe Bande $[\text{PhCH}=\text{N}-\text{N}=\text{CPh}, \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan} (1:1)]$ gefolgt von einer zweiten gelben Bande aus **3a** (100 % CH_2Cl_2 , 41 % Ausbeute).

3a: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 7.38-6.99$ (Ph), 5.34 (dd, $J = 10.2, 2.4$ Hz, C_6H_5), 4.03 (s, Cp), 3.34 (dd, 1 H, $J = 18.4, 10.2$ Hz, CH_2), 3.10 (dd, $J = 18.4, 2.4$ Hz, CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 245.5$ (Mn=C), 233.95, 232.89 (CO), 140.6–126.8 (Ph), 84.0 (Cp), 66.25 (CPh), 59.26 (CH_2); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1926, 1858 (\text{CO})$; MS(FAB): $m/z = 612$ (M^+); **3b:** $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 7.8-6.7$ (Ph), 4.91 (s, Cp), 4.03 (dd, $J = 7.5, 2.4$ Hz, C_6H_5), 1.85 (dd, 1 H, $J = 16.6, 7.5$ Hz, CH_2), 1.81 (dd, 1 H, $J = 16.6, 2.4$ Hz, CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 228.3$ (Re=C), 206.9, 206.5 (CO), 148.2–125.9 (Ph), 87.5 (Cp), 38.3 (CPh), 22.6 (CH_2); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1926, 1847 (\text{CO})$.

Eingegangen am 24. Januar 1992 [Z 5146]

CAS-Registry-Nummern:

2a, 81616-28-6; **2b**, 141902-81-0; **3a**, 141902-82-1; **3b**, 141902-83-2; **5a**, 141902-84-3; **5b**, 141902-85-4; **6a**, 83111-32-4; **6b**, 141902-86-5; $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CCH}_3]\text{[BCl}_4]$, 59831-16-2; $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\equiv\text{CCH}_3]\text{[BCl}_4]$, 141902-80-9; $\text{PhCH}=\text{NCH}_3$, 622-29-7; $t\text{BuN}=\text{C}=\text{N}t\text{Bu}$, 691-24-7; Benzalazin, 588-68-1.

- [1] J. R. Bailey, N. H. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 279; J. R. Bailey, A. T. McPherson, *ibid.* **1917**, *40*, 1322.
- [2] A. Padwa, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York, **1984**; T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* **1976**, 349.
- [3] A. G. Gieren, P. Narayanan, K. Burger, W. Thenn, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 475; O. Nuyken, G. Maier, K. Burger, *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 2245; *ibid.* **1989**, *190*, 623; K. Burger, F. Hein, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 853; K. Burger, H. Schickaneder, F. Hein, A. Gieren, V. Lamm, H. Engelhard, *ibid.* **1982**, 845; K. Burger, W. Thenn, R. Rauh, H. Schickaneder, A. Gieren, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 1460.
- [4] E. O. Fischer, G. Z. Besl, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 1186; E. O. Fischer, R. L. Clough, P. Stückler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, C 6.
- [5] a) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197; b) M. I. Bruce, A. G. Swineer, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 59.
- [6] K. Folting, J. C. Huffman, L. N. Lewis, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3483; B. E. Boland-Lüssier, M. R. Churchill, R. P. Hughes, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1982**, *1*, 628.
- [7] Die neue Verbindung $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}]_2(\mu-\text{C}=\text{CH}_2)$ [IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1977$ (w), 1948 (s), 1900 (s) (CO)] ähnelt $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}\}_2(\mu-\text{C}=\text{CHPh})]$: N. E. Kolobova, A. B. Antonova, O. M. Khotrova, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 69.
- [8] $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_4$: triklin, $P\bar{1}$, $a = 10.652(5)$, $b = 10.870(3)$, $c = 13.199(6)$ Å, $\alpha = 75.97(3)$, $\beta = 67.85(3)$, $\gamma = 82.54(3)^\circ$, $V = 1372.0(9)$ Å 3 , $Z = 4$, $R(F) = 0.0391$, $T = 297$ K. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hoffmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**.
- [10] Ähnliche Reaktionen von **1a** siehe: B. Handwerker, K. E. Garrett, K. L. Nagle, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 1562; H. Fischer, C. Troll, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 77.
- [11] A. G. Barrett, J. Mortier, M. Sabat, M. A. Sturgess, *Organometallics* **1988**, *7*, 2553; A. G. M. Barrett, M. A. Sturgess, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3940; *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3811.
- [12] G. W. Harris, J. C. A. Boeyens, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, 87.
- [13] K. Weiss, E. O. Fischer, J. Müller, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3548.

Spannungsaktivierte Bildung eines dreilagigen Phans**

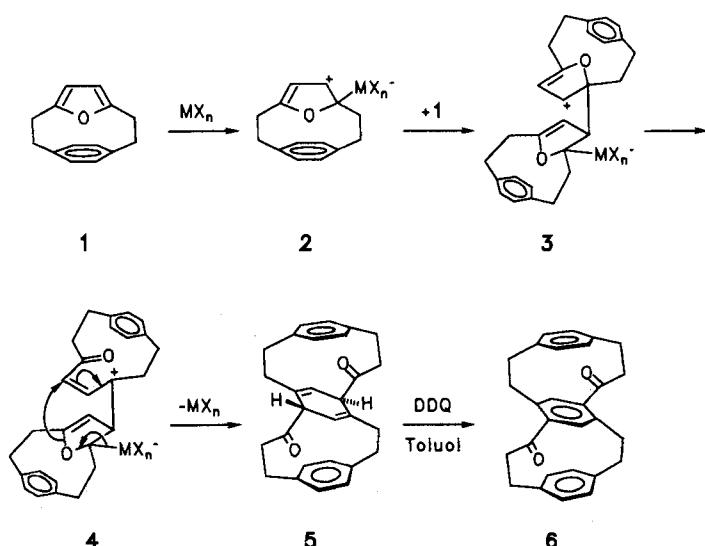
Von Henning Hopf*, Bernhard Witulski,
Peter Bubenitschek und Peter G. Jones

Die Leichtigkeit, mit der [2,2]Paracyclophan und seine Homologen mit mehr als zwei Brücken Cycloadditionen, Substitutionsreaktionen und Umlagerungen eingehen, beruht in starkem Maße auf dem dabei erfolgenden Spannungsabbau^[1, 2]. Eine schon 1966 beobachtete spannungsmindernde Reaktion des Stammkohlenwasserstoffs [2,2]Paracyclophan ist seine durch Lewis-Säuren katalysierte Isomerisierung zu [2,2]Metaparacyclophan^[3], eine Reaktion, die sich in der Folgezeit als typisch für mehrfach ver-

* Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. B. Witulski
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig
Dipl.-Chem. P. Bubenitschek, Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität Braunschweig

** Cyclophane, 37. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der BASF Aktiengesellschaft und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 36. Mitteilung: H. Hopf, T. Laue, M. Zander, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 441–442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 432–433.

klammerte Phane herausgestellt hat^[1, 4]. Beim Versuch, derartige Isomerisierungen auch mit [2.2](2,5)Furanoparacyclophan **1** durchzuführen, haben wir die überraschende Beobachtung gemacht, daß dieses Heterophan in Gegenwart von Lewis-Säuren MX_n in guten Ausbeuten ein Dimer bildet, dem aufgrund der spektroskopischen (siehe Experimentelles) und röntgenographischen Daten^[5] die dreilagige Struktur **5** zukommt. Die besten Ausbeuten wurden mit Alu-



Schema 1. Möglicher Mechanismus der Lewis-Säure-katalysierten Bildung von **5** aus **1**.

minumtrichlorid und Titanetetrachlorid in Dichlormethan bei 0 °C erzielt (64 bzw. 60%). Mildere Lewis-Säuren wie Zinn(IV)-chlorid und Ether-Bortrifluorid lösen keine Dimerisierung von **1** aus, vielmehr wurde bei diesen Umsetzungsversuchen **1** quantitativ zurückgehalten^[6].

Mit seiner zentralen 1,4-Cyclohexadieneinheit bietet sich **5** für Aromatisierungsexperimente an, und in der Tat geht es beim Erhitzen (110 °C, 5 h) mit Dichlordicyan-p-benzochinon (DDQ) in das dreilagige Aren **6** über (Ausbeute 50 %, nicht optimiert). Auch für **6** ist vor allen Dingen wieder die Röntgenstrukturanalyse strukturbeweisend^[5], deren Resultat in Abbildung 1 wiedergegeben ist.

Der Mechanismus dieser neuartigen Reaktion zum Aufbau lagiger Strukturen^[7] ist nicht bekannt; jedoch scheint zum gegenwärtigen Zeitpunkt die in Schema 1 angegebene Schrittfolge plausibel. Danach aktiviert die Lewis-Säure zu-

nächst den Furanteil von **1**. Der gebildete Komplex **2** greift in einer elektrophilen Addition ein zweites Molekül **1** unter Bildung des dimeren Komplexes **3** an. Dieser baut die in ihm vorhandene Ringspannung durch Öffnung zu **4** ab, das sich unter Verlust des Katalysatormoleküls und weiterem Spannungsabbau (Öffnung des „unteren“ Phansystems) zu **5** stabilisiert. Die Bedeutung, die der Spannungsverringerung bei dieser Interpretation zugemessen wird^[2], findet in der Beobachtung, daß 2,5-Dimethylfuran – als quasi „ungespannte Hälfte“ von **1** – unter unseren experimentellen Bedingungen keine definierten Produkte bildet, eine Stütze^[8].

Ob sich die hier beschriebene Reaktion zu einer allgemeinen Methode zur Herstellung mehrlagiger Strukturen ausbauen läßt^[7], bei der Vorstufen mit gezielt eingebauten reaktionsauslösenden Furanuntereinheiten verwendet werden, sollen weitere Versuche zeigen. Auf jeden Fall bieten sich die Diketone **5** und **6** als bequem erhältliche Ausgangsmaterialien für dreilagige Systeme an.

Experimentelles

5: Zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 340 mg AlCl_3 in 70 mL wasserfreiem Dichlormethan tropft man langsam eine Lösung von 500 mg (2.5 mmol) **1** [9] in 20 mL Dichlormethan und röhrt anschließend 5 h bei 0 °C. Nach dem Verdünnen mit 30 mL 1N HCl wird mit Dichlormethan extrahiert, neutral gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Produktgemisch säulenchromatographisch getrennt (SiO_2 ; Dichlormethan). Fraktion 1: 10 mg (10%) **1**, Fraktion 2: 320 mg (64 %) **5**. – Physikalische und spektroskopische Daten: $F_p = 276$ °C (farblose Nadeln aus $\text{CHCl}_3/\text{Pentan}$); IR(KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3020$ (w), 2975(m), 2935(m), 2849(m), 1691(s), 1507(m), 1432(m), 1346(m), 1161(m), 1082(s), 1041(m), 895(m), 848(m), 814(s); $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , int. TMS); die Numerierung der Atome entspricht der von **6** in Abb. 1): $\delta = 6.90$ (s, 2H), 6.81 (AB-Teilspektrum, $J = 7.9$ Hz, 1H, aromatisches H), 6.69 (AB-Teilspektrum, $J = 7.9$ Hz, 1H, aromatisches H), 4.31 (s, 1H, 12-H), 3.09 (s, 1H, 11-H), 2.92–2.73 (m, 3H), 2.48 (ddd, $J_1 = 13.3$, $J_2 = 10.7$, $J_3 = 4.6$ Hz, 1H), 2.32 (m, 1H), 2.11 (m, 2H), 1.96 (m, 1H, 1-CH₂, 8-CH₂, 9-CH₂, 14-CH₂); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 211.0$ (br. s, C-13), 140.5 (s), 138.9 (s), 130.4 (s, C-2, C-5, C-10), 129.9 (d), 129.6 (d), 128.4 (d), 128.0 (d, C-3, C-4, C-7, C-6), 123.7 (br.d, C-12), 54.4 (d, C-11), 43.9 (t, C-14), 40.0 (t, C-9), 32.9 (t), 32.7 (t, C-1, C-8).

6: Eine Lösung von 200 mg (0.51 mmol) **5** in 50 mL wasserfreiem Toluol wird mit 347 mg (1.53 mmol) DDQ versetzt und die Reaktionsmischung 5 h auf 110 °C (Badtemperatur) erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen und über Alox III/N filtriert. Säulenchromatographische Trennung (Alox III/N; Dichlormethan/Hexan 6/6 (v/v)) liefert 110 mg (50%) **6** [5]. Physikalische und spektroskopische Daten: $F_p > 300$ °C (farblose Prismen aus $\text{CHCl}_3/\text{Pentan}$); IR(KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3017$ (m), 2973(m), 2953(m), 2944(m), 2930(s), 2859(m), 2835(m), 1681(s), 1650(m), 1643(m), 1502(m), 1444(s), 1439(s), 1427(m), 1377(m), 1332(m), 1228(m), 1177(s), 1096(m), 1050(s), 924(s), 888(s), 807(s), 724(m); $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CD_2Cl_2 , int. TMS): $\delta = 2.7$ –3.0 (br.m, 8H, -CH₂), 4.92 (s, 1H, 12-H), 6.7–6.9 (br.m, 4H, äußere Benzolringe). Die Breite der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist auf ein mobiles Verhalten von **6** zurückzuführen, das Gegenstand weiterer Untersuchungen sein wird.

Eingegangen am 10. Februar 1992 [Z 5178]

CAS-Registry-Nummern:

1, 5040-51-7; **5**, 141902-96-7; **6**, 141928-12-3; Aluminiumtrichlorid, 7446-70-0; Titanetetrachlorid, 7550-45-0.

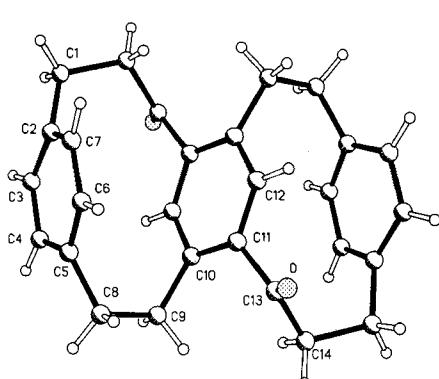


Abbildung 1. Die Molekülstruktur von **6** im Kristall. Die Radien sind willkürlich gewählt. Nur die asymmetrische Einheit ist numeriert. Diese Numerierung wurde auch für die Zuordnung der NMR-Signale von **5** und **6** verwendet.

[1] Übersicht: J. Kleinschroth, H. Hopf, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 485–496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 469–480; vlg. A. F. Mourad, J. Kleinschroth, H. Hopf, *ibid.* **1980**, *92*, 388–389 bzw. **1980**, *19*, 389–390.

[2] H. Hopf, C. Marquard in *Strain and Its Implications in Organic Chemistry* (Hrsg.: A. de Meijere, S. Blechert), Kluwer, Dordrecht, **1989**, S. 297–332.

[3] D. J. Cram, R. C. Helgeson, D. Lock, L. A. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1324–1325.

[4] H. Hopf, A. F. Mourad, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2358–2371; vgl. K. Brochinski, Dissertation, Braunschweig, **1984**, und unveröffentlichte Ergebnisse.

[5] Kristallstrukturdaten: **5** bei –95 °C: Monoklin, $P2_1/n$, $a = 598.9(2)$, $b = 2011.3(5)$, $c = 868.6(2)$ pm, $\beta = 105.31(2)$ °, $V = 1.0091 \text{ nm}^{-3}$, $Z = 2$, $2\theta_{\max}(\text{MoK}\alpha) = 50$ °, $R = 0.046$, $wR = 0.047$ für 1132 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$. **6** bei –95 °C: Monoklin, $P2_1/n$, $a = 960.1(3)$, $b = 668.8(2)$, $c = 1546.7(3)$ pm, $\beta = 93.00(2)$ °, $V = 1.0034 \text{ nm}^{-3}$, $Z = 2$, $2\theta_{\max}(\text{MoK}\alpha) = 55$ °, $R = 0.041$, $wR = 0.048$ für 1653 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$. Die Moleküle

5 und 6 weisen kristallographische Inversionssymmetrie auf. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56344 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] Außer den angegebenen Mengen an 5 wurden bei der AlCl_3 -katalysierten Reaktion 10% und bei der TiCl_4 -katalysierten 18% Ausgangsmaterial 1 zurückgehalten. Anders als BF_3 und SnCl_4 katalysiert $\text{SnCl}_4 \cdot \text{HCl}$ die Dimerisierung von 1, allerdings entstehen dabei auch Hydrochlorierungsprodukte von 5 (bislang unbekannter Struktur).
- [7] Zusammenfassung konventioneller Methoden zur Synthese mehrlagiger Cyclophane: S. Misumi in *Cyclophanes* (Hrsg.: P. M. Keehn, S. Rosenfeld), Academic Press, New York, 1983, S. 573–628.
- [8] Die Bildung (völlig andersartig strukturierter) di- und trimerer Verbindungen aus [6]Cyclophanen in Gegenwart von Schwefelsäure wurde kürzlich beschrieben: Y. Tobe, M. Jimbo, K. Kobiro, K. Kakiuchi, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5241–5243; vgl. Y. Tobe, A. Takemura, M. Jimbo, T. Takahashi, K. Kobiro, K. Kakiuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3479–3491.
- [9] D. J. Cram, G. R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2204–2205.

Tabelle 1. Ergebnisse der Keton- und Aldehydsynthesen.

R ¹ in 2a	R ² in 2b	Edukte	Ergebnisse	Bedingungen		
		R ¹ in 2a	Produkt	Ausb. [%] [a]	Lösungsmittel	Aufarbeitung
Ph	Prop-2-enyl	5a	78	Ether	Me ₃ SiCl	
tBu	Ph	5b	92 (83)	Pantan, Ether	NH ₄ Cl	
tBu	2-Pyridyl	5c	65 (54)	Pantan, THF	HCl	
Ph	[b]	5d	88	Ether	Me ₃ SiCl	
Ph	2-Furyl	5e	68 (44)	Ether	Me ₃ SiCl	
3-Pyridyl	Bu	5f	58	Ether, Hexan	HCl	
1-Naphthyl	Ph	5g	88	THF, Ether	NH ₄ Cl	
Cyclohexyl	Me	5h	93 (37)	THF	HCl	
Ph	Ph	5i	89	Ether	HCl	
Bu	H	5j	54	Hexan	Me ₃ SiCl	
3-Pyridyl	H	5k	72	1,2-Dimethoxyethan	HCl	
Mesityl	H	5l	45	1,2-Dimethoxyethan	Me ₃ SiCl	
tBu	H	5m	51	Pantan	Me ₃ SiCl	
Cyclopropyl	H	5n	43	THF	Me ₃ SiCl	

[a] Die Werte in Klammern gelten für die Zugabe von 2b vor 2a. [b] 2-Tetrahydrofuryl.

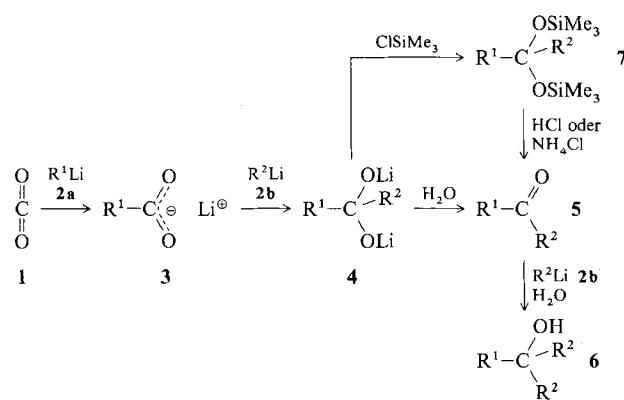
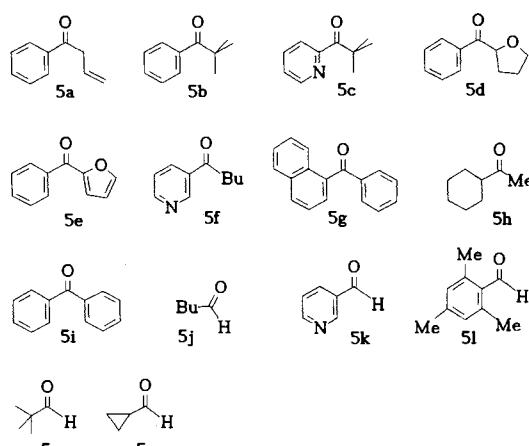
Eintopfsynthese von Ketonen und Aldehyden aus Kohlendioxid und Organolithiumverbindungen**

Von Guido Zadel und Eberhard Breitmaier*

Professor Ernst Bayer zum 65. Geburtstag gewidmet

Außer den alten Lehrbuchbeispielen wie der Carboxylie rung von Grignard-Verbindungen zu Carbonsäuren^[1] und von Phenol zu Salicylsäure nach Kolbe-Schmitt^[2] gibt es wenige neuere präparative Anwendungen von Kohlendi oxid^[3]; eine ist die Einführung der Carbamat-Schutzgruppe in Stickstoff-Heterocyclen^[4].

Wir fanden nun eine bisher nicht beschriebene Synthese von Ketonen und Aldehyden aus Kohlendioxid. Dabei reagiert Kohlendioxid 1 als Elektrophil mit einer Alkyllithium-



verbindung R^1Li 2a. Setzt man nach Entfernung des überschüssigen CO_2 weitere Alkyllithiumverbindung R^2Li 2b oder Lithiumhydrid (2b, $\text{R}^2 = \text{H}$) in aprotischem Medium (Tabelle 1) zu und hydrolysiert den Ansatz z.B. mit wässriger Salzsäure oder Ammoniumchloridlösung, so bilden sich symmetrische ($\text{R}^1 = \text{R}^2$) oder unsymmetrische Ketone 5 bzw. Aldehyde 5, $\text{R}^2 = \text{H}$.

Neben den Ketonen oder Aldehyden werden nach unvollständigen Umsatz auch die tertiären Alkohole 6 isoliert. Sie

entstehen während der Hydrolyse in alkalischer Milie durch Addition von im Überschuß vorhandener Alkyllithiumverbindung 2b an bereits gebildetes Keton 5. Entnimmt man z.B. einer äquimolaren Mischung von Phenyllithium (2b, $\text{R}^2 = \text{Ph}$) und Lithium-2,2-dimethylpropanoat (3, $\text{R}^1 = \text{tBu}$, in situ hergestellt aus 2-Chlor-2-methylpropan, Lithium und Kohlendioxid) wiederholt Proben und mißt die Konzentration an Pivalophenon 5b, 2,2-Dimethyl-1,1-diphenylpropanol (6, $\text{R}^1 = \text{tBu}$, $\text{R}^2 = \text{Phenyl}$) und Pivalinsäure, so stellt man fest, daß die Ketonausbeute mit der Reaktionszeit steigt (Tabelle 2). Nach quantitatativem Umsatz

Tabelle 2. Produktverteilung (GC-Analyse) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei Aufarbeitung in konzentrierter Ammoniumchloridlösung für die Reaktion von 3, $\text{R}^1 = \text{tBu}$, und 2b, $\text{R}^2 = \text{Ph}$.

Reaktionszeit unter Rückfluß [h]	Keton	Produkte [%] Alkohol	Säure
0.5	29	25	44
1	32	25	41
2	37	26	35
3	55	16	26
4	63	10	22
5	70	7	19
10	91	0	7
24	92	0	6
24 [a]	53	33	7

[a] Nach den 24 h wird 1 Äquiv. 2b, $\text{R}^2 = \text{Ph}$, zugegeben.

[*] Prof. Dr. E. Breitmaier, Dipl.-Chem. G. Zadel
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Land Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.