

Nickel-katalysierte Cyclopropanierung mit NMe₄OTf und *n*BuLi

Stefan A. Künzi, Juan Manuel Sarria Toro, Tim den Hartog und Peter Chen*

Abstract: Nickel wurde als Katalysator für die Cyclopropanierung von unaktivierten Olefinen durch in situ hergestelltes Lithiomethyltrimethylammoniumtriflat als Methylendonator identifiziert. Eine mechanistische Hypothese wird vorgeschlagen, welche die Entstehung eines reaktiven Nickelcarben beinhaltet, um einige interessante Beobachtungen zu erklären. Zudem beleuchten unsere Resultate einen Bericht von Franzen und Wittig aus dem Jahre 1960, der später wegen Irreproduzierbarkeit zurückgezogen wurde, und liefern eine rationale Basis für eine systematische Entwicklung der Reaktion für präparative Zwecke als Alternative zu Diazomethan oder Simmons-Smith-Bedingungen.

Im Jahr 1960 berichteten Franzen und Wittig in einer Zeitschrift in der *Angewandten Chemie* über die Cyclopropanierung von Cyclohexen mit Tetramethylammoniumbromid (**1**) zu Norcaran (**2**).^[1] Die tropfenweise Zugabe einer ätherischen Lösung von Phenyllithium/Phenylsodium (1:10) zu einer Suspension von **1** in Cyclohexen ergab **2** in 5–18% Ausbeute. Franzen und Wittig schlugen die Zersetzung von Trimethylammoniummethylenid zu einem freien Carben vor, welches mit Cyclohexen zu **2** reagiert. Später, 1964, berichteten Wittig und Krauss in den *Liebigs Annalen*, dass die Cyclopropanierung von 1960 unter keinen Bedingungen reproduziert werden konnte und zogen die frühere Behauptung explizit zurück.^[2] Dieses Urteil von damals scheint unangefochten geblieben; keine Berichte über den Versuch, Tetramethylammoniumsalze als Methylendonoren zu verwenden, und keine Zitierungen der Arbeit wurden publiziert.^[3] Hier berichten wir über die Nickel-katalysierte Cyclopropanierung von unaktivierten Olefinen mit Tetramethylammoniumtriflat und *n*BuLi, welche nahelegt, dass Franzens Cyclopropanierung tatsächlich funktioniert haben könnte, obgleich mit dem unvermuteten Einfluss eines Metallkatalysators. Zudem berichten wir über ungewöhnliche Eigenschaften der Reaktion, welche die Reproduzierung der ursprünglichen Arbeit verhindert haben könnten.

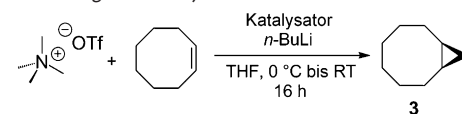
Es sind nur wenige Methoden zur Cyclopropanierung von elektronenreichen Olefinen bekannt, besonders für einfache Methylenierungen. Die Simmons-Smith-Reaktion ist die bevorzugte Methode der Industrie, hat aber den Nachteil, dass

sie große Mengen an Abfall generiert.^[4] Die Zersetzung von Diazomethan mittels Übergangsmetallen, obwohl sehr vielseitig, ist wegen der inhärenten Gefahr des Reagens auf kleine Maßstäbe beschränkt.^[5,6] Eine sichere, skalierbare, und kosteneffektive Methode für diese Substrate wäre deshalb sehr wünschenswert.

Unsere Arbeitsgruppe berichtete kürzlich über die Addition von Lithiomethyltrimethylammoniumtriflat an ungesättigte Bindungen, um Aziridine, Epoxide und Cyclopropane zu erhalten.^[7,8] Obwohl Styrole und Stilbene in guter bis exzellenter Ausbeute cyclopropaniert werden konnten, war die Substratauswahl auf diese aktivierten Alkene limitiert; Versuche, ein unaktiviertes Olefin (Cyclohexen) zu cyclopropanieren, resultierte nur in der Rückgewinnung des Ausgangsmaterials.

Wir berichten nun, dass eine Vielfalt von Nickelkomplexen die Cyclopropanierung von unaktivierten Olefinen katalysiert. In der Abwesenheit eines Katalysators findet keine Reaktion statt (Tabelle 1, Eintrag 1). Unterschiedliche Ni-

Tabelle 1: Screening von Katalysatoren.



Eintrag ^[a]	Katalysator	Ausbeute [%] ^[b]
1	—	0 ^[c,d]
2	0.5 Mol-% [(dme)NiBr ₂]	16
3	1 Mol-% [(PPh ₃) ₂ NiBr ₂]	23 (25) ^[d,e]
4	1 Mol-% [Ni(cod) ₂]/2 Mol-% PPh ₃	19 ^[d]

[a] Bedingungen: NMe₄OTf (1 Äquiv., 0.1 mmol), BuLi (1.05 Äquiv.), COE (5 Äquiv.) in THF (0.05 M). COE = Cycloocten; dme = Dimethoxyethan; cod = 1,5-Cyclooctadien. [b] Kalibrierte GC-Ausbeute mit Undecan als interner Standard. Mittelwert zweier unabhängiger Synthesen. [c] 1 Äquiv. COE wurde verwendet. [d] Nur eine Synthese. [e] Langsame Zugabe von *n*BuLi über 5.5 h, 0.5 mmol Ansatz.

ckelquellen, mit oder ohne Phosphinliganden, haben sich als effektiv erwiesen (Einträge 2–4), wobei z.B. [(PPh₃)₂NiBr₂] Bicyclo[6.1.0]nonan (**3**) ausgehend von Cycloocten in 23% Ausbeute basierend auf Ylid lieferte (Eintrag 3). Interessanterweise gibt es wohl keinen großen Unterschied zwischen einem Ni⁰- oder Ni^{II}-Komplex (Einträge 3 und 4). Überraschenderweise lieferte kein anderer getesteter Metallkatalysator (Fe, Co, Cu, Zn, Rh, Pd, Re) das Cyclopropanierungsprodukt in signifikanter Ausbeute, was darauf hinweist, dass Nickel einzigartig für diese Reaktion ist (Tabelle S2 in den Hintergrundinformationen).

Tabelle 2 zeigt, dass die Ausbeute der Cyclopropanierung elektronenreicher Olefine die Neigung des Substrats zur Bildung eines Olefin- π -Komplexes widerspiegelt.^[9] Basierend

[*] S. A. Künzi, Dr. J. M. Sarria Toro,^[†] Dr. T. den Hartog,^[§] Prof. Dr. P. Chen
Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich
Vladimir-Prelog-Weg 2, 8093 Zürich (Schweiz)
E-Mail: peter.chen@org.chem.ethz.ch

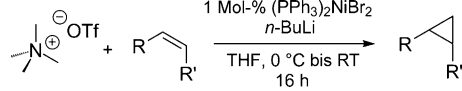
[†] Aktuelle Adresse: ICIQ, Tarragona (Spanien)

[§] Aktuelle Adresse: Institut für Technische und Makromol. Chemie, RWTH Aachen University (Deutschland)



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201505482> zu finden.

Tabelle 2: Ausbeute der Cyclopropanierung anderer Alkene.



Eintrag ^[a]	Alken	Ausbeute [%] ^[b]
1	Norbornen	79
2	4-Phenyl-1-buten	40
3	Cyclohexen	8
4	3,4-Dihydro-2H-pyran	0 ^[c,d]
5	α -Pinen	0 ^[c,d]

[a] Für Bedingungen siehe Tabelle 1; 5 Äquiv. Alken. [b] Kalibrierte GC-Ausbeute mit Undecan als interner Standard. Mittelwert zweier unabhängiger Synthesen. [c] Nur eine Synthese. [d] Nur Ausgangsmaterial wurde beobachtet.

auf unseren vorhergehenden Beobachtungen würde man für elektronenarme Olefine eine direkte Carbolithierung erwarten.^[7,8] In dieser früheren Studie^[8] fanden wir, dass das Lithiomethyltrimethylammoniumreagens zerfällt, wenn das Reaktionsgefäß mit einer Argonzuleitung verbunden ist und dadurch ein Gasaustausch stattfinden kann. Derselbe Zerfall findet statt, wenn Ni als Katalysator verwendet wird: Ist dem Gefäß Argon zugeführt, sinkt die Ausbeute deutlich (Tabelle 3, Einträge 1–4) im Vergleich zu einem identischen Gefäß,

Tabelle 3: Unterschied zwischen offenen und verschlossenen Gefäßen für die Cyclopropanierung von Cycloocten.

Eintrag ^[a]	Katalysator	Offen/verschl. ^[b]	Ausbeute [%] ^[c]
1	0.5 Mol-% [(dme)NiBr ₂]	offen	< 1
2	0.5 Mol-% [(dme)NiBr ₂]	verschlossen	16
3	1 Mol-% [(PPh ₃) ₂ NiBr ₂]	offen	16
4	1 Mol-% [(PPh ₃) ₂ NiBr ₂]	verschlossen	23

[a] Für Bedingungen siehe Tabelle 1. [b] Offen/verschl. bezieht sich darauf, ob das Reaktionsgefäß offen oder verschlossen zu einer Argonzuleitung war. [c] Kalibrierte GC-Ausbeute mit Undecan als interner Standard. Mittelwert zweier unabhängiger Synthesen.

das nach der Addition von *n*BuLi verschlossen bleibt. Interessanterweise wird der Effekt des offenen oder verschlossenen Gefäßes erheblich reduziert, wenn katalytische Mengen PPh₃ zugegeben werden.

Trotz dieses Befundes wurde bei der Zugabe von NMe₃ (Tabelle S5) kein oder nur ein kleiner Einfluss auf die Ausbeute beobachtet, zumindest bei dem von uns verwendeten molaren Überschuss. Dies gilt für Katalysatoren mit und ohne Phosphinliganden. Es war festzustellen, dass Reaktionen mit [(dme)NiBr₂] als alleinigem Katalysator sehr unberechenbar waren und Ausbeuten zwischen 2 % und 20 % lieferten, während unter ansonsten identischen Bedingungen die Reaktion mit [(PPh₃)₂NiBr₂] reproduzierbar katalysiert wurde.^[10] Besonders für Katalysatoren ohne Phosphinligand scheint dies überraschend, da die Ausbeute merklich davon abhängt, ob das Gefäß offen oder verschlossen ist (Tabelle 3).

Eine dritte, wichtige Beobachtung wurde bezüglich der Katalysatormenge gemacht. Ohne oder mit 5 Mol-% Katalysator findet keine Cyclopropanierung statt. Ein Maximum an Cyclopropanierungsausbeute wird hingegen zwischen 0.1

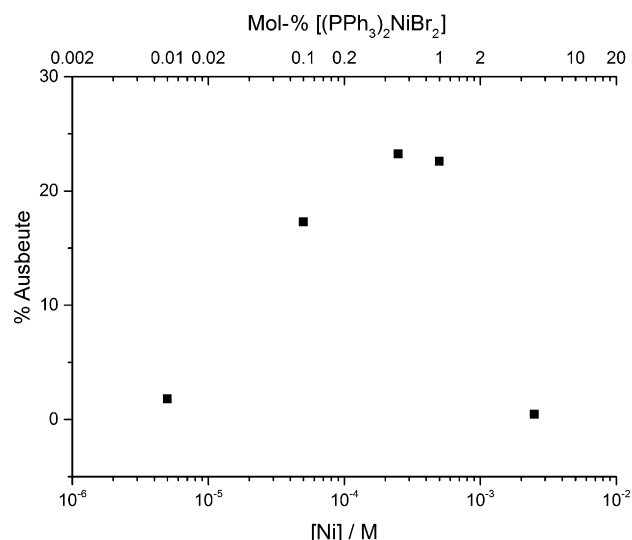
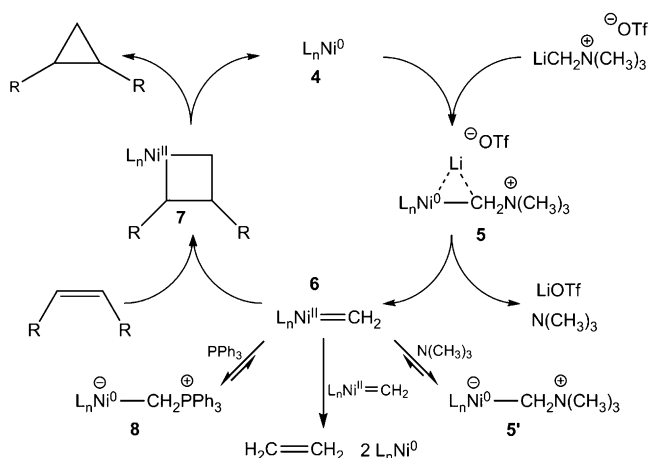


Abbildung 1. Abhängigkeit der Ausbeute der Reaktion Cycloocten → **3** von der [(PPh₃)₂NiBr₂]-Menge. Die Datenpunkte sind jeweils Mittelwerte zweier unabhängiger Synthesen.

und 1.0 Mol-% Katalysator erzielt (Abbildung 1).^[11] Bedeutsam ist, dass keine anderen Produkte durch konkurrierende CH₂-Insertionen beobachtet wurden (z. B. Methylencyclooctan oder 1-Methylcycloocten ausgehend von Cycloocten),^[12] ebenso keine Stevens-Umlagerung von Lithiomethyltrimethylammonium zu *N,N*-Dimethylethylamin.^[13] Die einzigen identifizierbaren Nebenprodukte waren ein Polymer (Polyethylen, gemäß GPC, IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie; Abbildungen S14–S19), welches in 17 % Ausbeute isoliert wurde, sowie Cyclopropan, das wahrscheinlich durch Cyclopropanierung von Ethylen ebenfalls in signifikanten Mengen entstand (¹³C-NMR; Abbildung S12).

Ein Katalysezyklus ist in Schema 1 vorgeschlagen. Unter den Reaktionsbedingungen wird wahrscheinlich der Katalysatorvorläufer zuerst durch eine Alkylolithiumspezies in Lösung, RLi (R = Bu oder CH₂NMe₃), reduziert; es ist be-



Schema 1. Vorgeschlagener Katalysezyklus für die Nickel-katalysierte Cyclopropanierung mit Lithiomethyltrimethylammoniumtriflat als Methylenodonor.

kannt, dass Ni^{II} -Halogenide durch $n\text{BuLi}$ zu Ni^0 reduziert werden.^[9] Der aktive Ni^0 -Katalysator **4** ($\text{L} = \text{PPh}_3$ oder COE) addiert dann Lithiomethyltrimethylammoniumtriflat, um das Niccolat **5** zu erhalten. Nach der Eliminierung von NMe_3 bildet sich Nickelcarben **6**, das zu einem intermediären Nickelacyclobutan **7** (Inner-Sphere-Mechanismus) weiterreagieren kann, oder direkt über einen Übergangszustand (Outer-Sphere-Mechanismus; nicht gezeigt) mit einem Olefin reagiert, um das Cyclopropanprodukt zu bilden und **4** zu regenerieren. Eine DFT-Studie von Geng et al. deutet darauf hin, dass beide Cyclopropanierungspfade für Ni-Carbene plausibel sein könnten.^[14] Ein reversibles Abfangen durch ein in der Lösung vorhandenes Nukleophil, NMe_3 oder PPh_3 , führt zu **5'** bzw. **8** und reduziert dadurch die stationäre Konzentration des Carben-Intermediats **6**. Dieses vorgeschlagene Abfangen könnte auch erklären, warum Reaktionen mit katalytischem PPh_3 als Additiv zum Ni weniger davon abhängen, ob das Gefäß offen oder verschlossen ist, da NMe_3 (Sdp. 3°C) flüchtig ist (Tabelle 3). Franzen und Wittig hatten eine stöchiometrische Methylenierung von PPh_3 beobachtet.^[1] Obwohl der Katalysezyklus in Schema 1 zu diesem Zeitpunkt spekulativ ist, erklärt er adäquat die Besonderheiten der Reaktion, welche der Ursprung der vor 50 Jahren angetroffenen Schwierigkeiten sein könnten. Zudem sind alle individuellen Schritte in Schema 1 in der Literatur beschrieben.

Obwohl unseres Wissens keine Addukte von Trimethylammoniummethylenid an Nickel in der Literatur bekannt sind, wurde über die Synthese der formal isoelektronischen Zn^{II} - und Hg^{II} -Addukte berichtet. Sie sind in der Literatur allerdings schlecht charakterisiert, und es wurden keine Versuche zur Cyclopropanierung von Alkenen unternommen.^[15] In situ hergestellte Allylammoniumylid-Addukte an Cu und Zn wurden in [2,3]-Umlagerungen verwendet, aber keine Cyclopropanierung ausgehend vom Ylid wurde beobachtet.^[16] Dennoch wurde das Verhalten von Ni^0 als schwache Lewis-Säure (das L_2Ni^0 -Fragment ist isolobal zu :CH_2) im Detail studiert. Pörschke et al. berichteten über die Addition von MeLi und Ph_3PCH_2 an Ni^0 , um die entsprechenden Niccolate(0) zu erhalten.^[17] Die Verbindung $[(\text{PMDTA})(\text{LiMe})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**9**; PMDTA = *N,N,N',N',N''*-Pentamethyldiethylen-triamin) (Abbildung 2) wurde mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert und ist analog zu unserem vorgeschlagenen Intermediat **5**. Das P-Ylid-Addukt $[(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**10**) wurde in Lösung mittels NMR-Spektroskopie identifiziert. Komplex **10** ist stabil in Lösung unterhalb 0°C und stabil als Festkörper bei Raumtemperatur für mehrere Stunden. Unter einer Ethylen-Atmosphäre bei höheren

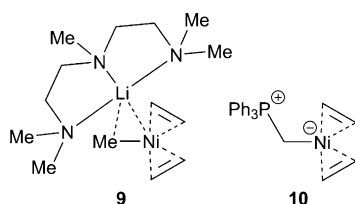


Abbildung 2. Strukturell charakterisierte Niccolate(0): **9** wurde durch Röntgenstrukturanalyse identifiziert. **10** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung untersucht.^[17]

Temperaturen zerfällt **10** unter Entstehung von Cyclopropan (nicht quantifiziert), was die Autoren dazu führt, einen carbenoiden Charakter für die Methylengruppe in **10** zu postulieren.

Nur wenige terminale Nickelcarben-Komplexe sind in der Literatur bekannt (Abbildung 3). Hillhouse et al. berichteten

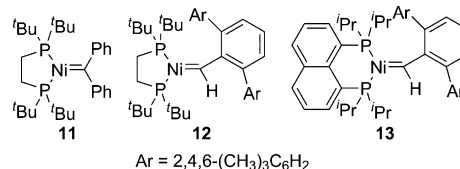


Abbildung 3. Isolierte und strukturell charakterisierte Nickelcarbene nach Hillhouse et al.^[18]

über die Synthese der Nickelcarben-Komplexe **11**, **12** und **13** durch Zersetzung der Diazo-Vorläufer.^[18] Erhitzen von Komplex **11** unter einer Ethylen-Atmosphäre ergibt 1,1-Diphenylcyclopropan (**14**) in 85 % Ausbeute.^[19] Zusätzlich wurde die katalytische Cyclopropanierung mit 10 Mol-% **11** und $\text{N}_2=\text{CPh}_2$ unter einer Ethylen-Atmosphäre durchgeführt, um **14** in 41 % Ausbeute zu erhalten. Eine [2+2]-Cycloaddition von Ethylen an das Nickelcarben wurde vorgeschlagen, um die Bildung von **14** zu erklären.

Obwohl wir unter den gleichen Bedingungen wie für die Cyclopropanierung keine Bildung von Ethylen feststellten, haben wir bereits früher den Zerfall von Lithiomethyltrimethylammonium zu Ethylen beobachtet.^[8] Eine Homokupplung zweier Nickelcarbene sollte 2. Ordnung bezüglich dem Carben sein, wie von Gladysz et al. für ein elektrophiles Rheniumcarben und von Schrock et al. für ein nukleophiles Ta-Carben gezeigt wurde,^[20] während eine Cyclopropanierung 1. Ordnung sein müsste – dies erklärt die stark nicht-monotone Abhängigkeit von der Katalysatormenge (Abbildung 1) in Analogie zum Effekt des persistenten Radikals.^[21] Ferner könnten die Bildung von Polymer und die Abwesenheit von Ethylen dadurch erklärt werden, dass Ethylen durch Nickel anschließend polymerisiert und/oder cyclopropaniert wird.^[22] Im Prinzip könnte in unserer Reaktion Ethylen durch den Zerfall von THF, induziert durch $n\text{BuLi}$, entstehen. Ein solcher Zerfall wurde bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten als von uns verwendet beobachtet.^[23] In einer vorangehenden Arbeit beobachteten wir die Bildung von C_2H_4 in einem Experiment mit geschlossenem NMR-Röhrchen in $[\text{D}_8]\text{THF}$ als Lösungsmittel. Für die Zersetzung von THF durch $n\text{BuLi}$ wurde, neben Ethylen, die Bildung des Lithiumenolats von Acetaldehyd beschrieben, welches durch Benzophenon abgefangen wurde. Allerdings fanden wir in unserer früheren Arbeit bei der In-situ-Herstellung von Lithiomethyltrimethylammoniumtriflat und dessen Umsetzung mit Benzophenon keinen Hinweis auf dieses Addukt.^[7] Dementsprechend scheint es uns am wahrscheinlichsten, dass die Polyethylen- und Cyclopropan-Nebenprodukte in unserer Reaktion von einer Homokupplung des Nickelcarbens **6** herrühren.

Nickelacyclobutane, die durch die Reaktion eines Nickelcarbena mit einem Alken gebildet werden, wurden als

reaktive Intermediate postuliert, um die beobachtete Stereochemie in Cyclopropanierungen zu erklären.^[24] Grubbs und Miyashita veröffentlichten eine Serie von Arbeiten zur Synthese und Reaktivität von Nickelacyclobutanen des Typs $[(R_3P)_nNi(CH_2C(Me)_2CH_2)]$, z. B. **15** ($R = Ph$, $n = 2$) (Abbildung 4).^[25] Diese Komplexe sind bei tiefen Temperaturen

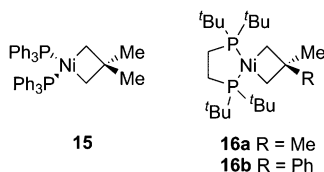


Abbildung 4. Isolierte Nickelacyclobutane, die unter reduktiver Eliminierung Cyclopropan bilden.^[25,26]

stabil. Die thermische Zersetzung von **15** oder Oxidation mit O_2 führt zur Entstehung von 1,1-Dimethylcyclopropan in Ausbeuten von 47 %^[25b] bzw. 80 %.^[25c] Experimentell wurde beobachtet, dass Nickelacyclobutan **15** möglicherweise im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Carben-Alken-Komplex steht. Die thermische Zersetzung von **15** in Anwesenheit von Cyclohexen ergibt Norcaran (**2**) in 10 % Ausbeute.^[25d] In unserem gegenwärtigen Fall ergaben Markierungsstudien mit ^{13}C -angereichertem NMe_4OTf keinen Austausch der Markierung. Lediglich angereichertes NMe_3 und Isotopeneinbau in die CH_2 -Gruppe des Cyclopropanprodukts wurden beobachtet, d. h. kein Anzeichen einer Metathese (siehe Hintergrundinformationen). Hillhouse et al. berichteten über die ähnlichen Komplexe **16a** und **16b** (Abbildung 4).^[26] Beide gehen eine mühelose reduktive Eliminierung ein und bilden das entsprechende Cyclopropan in quantitativer Ausbeute.

Jeder einzelne Schritt im vorgeschlagenen Mechanismus ist aus analogen stöchiometrischen Reaktionen bekannt, hier wird nun zum ersten Mal ein katalytischer Umsatz demonstriert. Obwohl die aktuell besten Cyclopropanierungsausbeuten nur bescheiden bis gut sind, konnten wir die hauptsächliche Nebenreaktion identifizieren, die das Lithiomethyltrimethylammoniumtriflat verbraucht. Die Nebenreaktionen limitieren zwar die chemische Ausbeute des gewünschten Cyclopropanprodukts, für bessere Substrate liegen die Turnoverzahlen bei Katalysatormengen um 0.1 Mol-% jedoch bereits im Bereich von 10^2 .

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass Nickel die Cyclopropanierung von unaktivierten Olefinen mit Lithiomethyltrimethylammoniumtriflat als Methylendonorkatalysiert, wenn auch in bescheidenen bis guten Ausbeuten. Basierend auf unseren experimentellen Beobachtungen und der präsentierten Literatur haben wir eine plausible mechanistische Hypothese vorgeschlagen, die ein Nickelcarben als reaktives Intermediat beinhaltet. Unsere Resultate bieten eine mögliche Erklärung für den ursprünglichen Bericht von Franzen und Wittig aus dem Jahr 1960 und identifizieren Eigenheiten der Reaktion, die ihre Reproduzierbarkeit damals erschwert haben könnten. Der Mechanismus liefert zudem eine rationale Grundlage zur systematischen Entwicklung der Reaktion für präparative Zwecke.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift der Cyclopropanierung: Ein Ofen-getrocknetes 5 mL-Schlenkrohr wurde mit NMe_4OTf (22.3 mg, 0.1 mmol), Cycloocten (65 μL , 0.5 mmol), Katalysator in wasserfreiem THF und wasserfreiem THF (Gesamtvolumen 2 mL, 0.05 M) in einer Handschuhbox beladen. Das Schlenkrohr wurde aus der Handschuhbox genommen, auf 0 °C gekühlt, und $nBuLi$ (66 μL , 0.105 mmol) wurde tropfenweise dazugegeben. Das Gefäß wurde verschlossen und die Reaktion über Nacht auf RT erwärmt. Nach 16 h wurde Undecan als interner Standard hinzugegeben und die Ausbeute mittels GC-FID ermittelt.

Danksagung

Wir danken der ETH Zürich, dem Schweizerischen Nationalfond und dem European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013; PIEF-GA-2010-275400; IEF-Marie Curie-Stipendium an T.d.H.) für finanzielle Unterstützung sowie Prof. Dr. W. Leitner, RWTH Aachen University, für eine unabhängige Reproduzierung der Reaktion.

Stichwörter: Carbene · Cyclopropanierungen · Nickel · Ylide

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10670–10674
Angew. Chem. **2015**, 127, 10817–10821

- [1] V. Franzen, G. Wittig, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 417–417.
- [2] G. Wittig, D. Krauss, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 679, 34–41.
- [3] Wir haben diese historischen Ereignisse anderswo zusammengefasst: S. A. Künzi, J. M. Sarria Toro, T. den Hartog, P. Chen, *Isr. J. Chem.*, DOI 10.1002/ijch.201500041.
- [4] a) M. Pasco, N. Gilboa, T. Mejuch, I. Marek, *Organometallics* **2013**, 32, 942–950; b) „Cyclopropanation mediated by zinc organometallics“: A. B. Charette in *The Chemistry of Organozinc Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2006**, S. 237–286.
- [5] Pd-katalysierte Cyclopropanierung mit CH_2N_2 : a) R. McCrindle, D. W. J. Sneddon, *Organomet. Chem.* **1985**, 282, 413–419; b) Y. V. Tomilov, A. B. Kostitsyn, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1987**, 2878; c) E. V. Guseva, N. V. Volchkov, Y. V. Tomilov, O. M. Nefedov, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3136–3144, zit. Lit.; d) M. D. Khanova, R. M. Sultanova, S. S. Zlotskii, V. A. Dokichev, Y. V. Tomilov, *Russ. Chem. Bull.* **2005**, 54, 1003–1007; e) S. E. Denmark, R. A. Stavenger, A.-M. Faucher, J. P. J. Edwards, *Org. Chem.* **1997**, 62, 3375–3389; f) G.-H. Fang, Z.-J. Yan, M.-Z. Deng, *Org. Lett.* **2004**, 6, 357–360; g) M. A. Emerzian, W. Davenport, J. Song, J. Li, I. Erden, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 999–1004.
- [6] Ni-katalysierte Cyclopropanierung mit CH_2N_2 : A. Nakamura, T. Toshikatsu, M. Cowie, S. Otsuka, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2108–2117. Mit alkyl- und arylsubstituierten Olefinen wurden nur Spuren von Cyclopropanenerhalten. Für eine alternative Ni-katalysierte Cyclopropanierung mit lithiierten Sulfonen, siehe: Y. Gai, M. Julia, J.-N. Verpeaux, *Synlett* **1991**, 56–57.
- [7] T. den Hartog, J. M. Sarria Toro, E. P. A. Couzijn, P. Chen, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10604–10607.
- [8] J. M. Sarria Toro, T. den Hartog, P. Chen, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10608–10610.
- [9] P. W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 1, Academic Press, New York, **1974**.

- [10] Dies könnte durch eine spontane Bildung einer inaktiven Ni⁰-Spezies erklärt werden, wenn kein stabilisierender PPh₃-Ligand vorhanden ist.
- [11] Ligandenloses [(dme)NiBr₂] zeigte identisches Verhalten, siehe Hintergrundinformationen.
- [12] T. den Hartog, J. M. Sarria Toro, P. Chen, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1100–1103.
- [13] T. S. Stevens, E. M. Creighton, A. B. Gordon, M. MacNicol, *J. Chem. Soc.* **1928**, 3193–3197.
- [14] X. Zhang, Z.-Y. Geng, Y.-C. Wang, W.-Q. Li, Z. Wang, F.-X. Liu, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2009**, *893*, 56–66.
- [15] a) G. Wittig, K. Schwarzenbach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *650*, 1–20; b) H. Daniel, J. Paetsch, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 1915–1922; c) W. K. Musker, R. R. Stevens, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 255–264.
- [16] a) V. K. Aggarwal, G. Y. Fang, J. P. H. Charmant, G. Meek, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1757–1760; b) K. Honda, H. Shibuya, H. Yasui, Y. Hoshino, S. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 142–147.
- [17] a) K.-R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 275–297; b) K.-R. Pörschke, G. Wilke, R. Mynott, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 298–312.
- [18] a) D. J. Mindiola, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9976–9977; b) V. M. Iluc, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6479–6488.
- [19] R. Waterman, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13350–13351.
- [20] a) J. H. Merrifield, G.-Y. Lin, W. A. Kiel, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5811–5819; b) R. R. Schrock, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2389–2399.
- [21] a) H. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3925–3927; b) K.-S. Focsaneanu, J. C. Scaiano, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 2473–2482.
- [22] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541–547.
- [23] a) A. Maercker, W. Theysohn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *747*, 70–83; b) P. Tomboulia, D. Amick, S. Beare, K. Dumke, D. Hart, R. Hites, A. Metzger, R. Nowak, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 322–325.
- [24] R. Noyori, H. Kawauchi, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 1749–1752.
- [25] a) R. H. Grubbs, A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7418–7420; b) A. Miyashita, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1255–1256; c) A. Miyashita, M. Ohyoshi, H. Shitara, H. Nohira, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *338*, 103–111; d) R. Grubbs, A. Miyashita in *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis* (Hrsg.: M. Tsutsui), Springer, New York, **1979**, S. 151–163.
- [26] K. D. Kitiachvili, D. J. Mindiola, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10554–10555.

Eingegangen am 15. Juni 2015

Online veröffentlicht am 23. Juli 2015