

(25 mL) gegeben. Nach 30 min wurde das Gemisch zu einer auf -50°C gekühlten Suspension von $(S)(-)\text{-1}$ (99 % ee)^[20] (4.80 g, 25.0 mmol) und Na_2CO_3 (7.80 g, 75.0 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) getropft. Nach der Zugabe (30 min) wurde die Mischung in wäßrige Na_2SO_3 -Lösung gegossen und diese anschließend mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit H_2O , gesättigter NaHCO_3 - und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4), eingeengt und im Kugelrohrofen destilliert (Orienttemperatur $80-90^{\circ}\text{C}$, 0.7 torr). Ausbeute: 5.06 g $(-)\text{-8s}$ (95 %); $[\alpha]_D^{20} = -136$ ($c = 0.03$ in CHCl_3), 99 % ee (GC mit chiraler Säule); $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.59$ (C(6)H); $^{13}\text{C-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.8$ (C(2)).

$(-)\text{-8a}$: Eine Mischung aus $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (56 mg, 0.21 mmol), Dichlorethan (6 mL) und $t\text{BuOOH}$ (3 M in Isooctan, 6 mL, 18 mmol) wurde 30 min auf 70°C erhitzt und dann in 15 min zu einer gerührten, erhitzten (80°C) Mischung aus $(S)(-)\text{-1}$ (99 % ee)^[20] (2.00 g, 10.4 mmol), Na_2HPO_4 (11 mg) und Dichlorethan (12 mL) gegeben. Nach 1 h wurde die Mischung abgekühlt und das Produkt wie oben angegeben isoliert. Die durch Destillation erhaltene Mischung (1.84 g; $\text{8a:8s} = 89:11$; GC: 90 %, Ausbeute: 76 %) wurde chromatographisch aufgetrennt (SiO_2 ; Cyclohexan/AcOEt, 98/2). $(-)\text{-8a}$: 1.32 g (61 %); $[\alpha]_D^{20} = -66$ ($c = 0.06$ in CHCl_3), 99 % ee (GC mit chiraler Säule); $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.12$ (C(6)H); $^{13}\text{C-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 32.6$ (C(2)).

Eingegangen am 17. Februar 1998 [Z11474]

Stichwörter: Elektrostatische Wechselwirkungen • Epoxidierungen • Konformationsanalyse • Persäuren

- [1] a) A. H. Hoveyda, D. A. Evans, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1307; b) A. S. Rao in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, **1991**, S. 357; c) B. Plesnicar in *Oxidation in Organic Chemistry, Part C* (Hrsg.: W. S. Trahanowsky), Academic Press, New York, **1978**, S. 211; d) V. G. Dryuk, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2855; e) G. Berti, *Top. Stereochem.* **1973**, *7*, 93.
- [2] a) P. Kovcovsky, I. Stary, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3236; b) F. Mohamadi, M. M. Spees, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1309; c) A. Armstrong, P. A. Barsanti, P. A. Clarke, A. Wood, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6155; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1996**, 1373; d) Lit. [1a].
- [3] B. Rickborn, S.-Y. Lwo, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2212; E. Vedejs, D. M. Gapinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5058; S. L. Schreiber, T. Sammakia, B. Hulin, G. Schulte, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2106; Lit. [1e].
- [4] S. Srivastava, W. J. le Noble, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5874; J. Lau, E. M. Gonikberg, J. Hung, W. J. le Noble, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11421; L. A. Paquette, G. J. Wells, M. C. Böhm, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7122.
- [5] a) J. D. Wu, Y. Li, J. Na, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4625; S. D. Kahn, C. F. Pau, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7396; K. Bowden, E. J. Grubbs, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 171.
- [6] a) M. I. Colombo, J. Zinczuk, E. A. Ruveda, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 963; b) K. C. Nicolaou, W. S. Li, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 421.
- [7] K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, R. K. Guy, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 38; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 15.
- [8] P. Uebelhart, A. Baumeler, A. Haag, R. Prewo, J. H. Bieri, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta*, **1986**, *69*, 1986, zit. Lit.
- [9] a) W. Francke, S. Schulz, V. Sinnwell, W. A. König, Y. Roisin, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 1195; b) H. Okawara, S. Kobayashi, M. Ohno, *Heterocycles*, **1979**, *13*, 191.
- [10] a) D. W. Brooks, E. Kennedy, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 277; b) E. M. Mangnus, B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *111*, 155.
- [11] a) E. R. Koft, T. A. Broadbent, *Org. Prep. Proced. Int.* **1988**, *20*, 199; b) R. Kaiser, D. Lamparsky, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1878; A. Chakraborty, G. K. Kar, J. K. Ray, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 8513; c) C. Chapuis, K. H. Schulte-Elte, *Tetrahedron* **1995**, *78*, 165.
- [12] Die Verbindung **15** mit allerdings unbekannter Enantiomerenzusammensetzung wurde als Bestandteil des Virginia-Tabaks identifiziert und als wertvolle Geschmackskomponente erkannt: A. J. N. Bolt, S. W. Purkis, J. S. Sadd, *Phytochemistry*, **1983**, *22*, 613; D. Helmlinger,

- V. Krasnobajew (Givaudan), CH 654,567, **1986** [*Chem. Abstr.* **1986**, *105*, 113607h].
- [13] Diese Änderungen sind in Toluol (und in Gegenwart von Na_2CO_3 -Puffer) stärker ausgeprägt als in CH_2Cl_2 ; zu Lösungsmittelleffekten siehe: H. Kropf, M. R. Yazdanmehrsh, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 3455.
- [14] a) B. A. McKittrick, B. Gamem, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4895; b) W. D. Emmons, A. S. Pagano, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 89.
- [15] B. E. Rossiter, T. R. Verhoeven, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4733.
- [16] F. E. Ziegler, B. H. Jaynes, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5875.
- [17] Auf der *anti*- π -Seite von **7pe** ist die Elektronendichte im HOMO höher als auf der *syn*-Seite (PM3).
- [18] Aus PM3-Berechnungen der durch das elektrostatische Potential beschriebenen Oberflächen gleicher Elektronendichte^[5] von **1pa**–**7pa**, **1pe**–**7pe** und **22** geht hervor, daß das elektrostatische Feld jeweils auf der *syn*-Seite negativer ist.
- [19] Ein Gutachter schlug vor, die Arbeit von T. Linker, K. Peters, E.-M. Peters und F. Rebien (*Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2487) als Beispiel für eine *syn*-selektive Epoxidierung eines Cyclohexenesters zu zitieren. Gemäß den Autoren ist die Selektivität ausschließlich sterischen Einflüssen der *trans*-ständigen Phenylgruppe zuzuschreiben. Jedoch deuten die Ergebnisse von in unserem Labor durchgeföhrten Vorversuchen darauf hin, daß auch ohne die Phenylgruppe die *syn*-Selektivität vorwiegt und daß mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ die höchste *syn*-Selektivität erreicht wird.
- [20] C. Fehr, J. Galindo, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *34*, 1023.

Eine effiziente Nickel-katalysierte Kreuzkupplung zwischen C-sp³-Zentren**

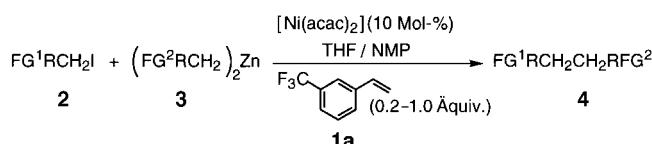
Riccardo Giovannini, Thomas Stüdemann, Gaelle Dussin und Paul Knochel*

Die Kreuzkupplung zwischen einer Organometall- und einer organischen Halogenverbindung ist eine wichtige Methode zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Während übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungen zwischen C-sp²-Zentren gut untersucht sind^[1] und auch in komplexen Synthesen oft eingesetzt werden,^[2] erfordert die Verknüpfung zweier C-sp³-Zentren häufig stöchiometrische Mengen an Organocupraten,^[3] womit einige Nachteile verbunden sind: Zum einen werden mehrere Äquivalente einer Kupplungskomponente benötigt, wenn ein Äquivalent in der Organocupratverbindung verbleibt und sich nicht übertragen läßt; zum anderen ist die Anwendung in der Synthese wegen der geringen Toleranz von Lithium- und Magnesiumcupraten gegenüber funktionellen Gruppen eingeschränkt.^[4] Wir haben bereits berichtet, daß eine Doppelbindung in γ -Position zur Kohlenstoff-Halogen-Bindung die reduktive Eliminie-

[*] Prof. Dr. P. Knochel, Dr. R. Giovannini, Dr. T. Stüdemann, Dipl.-Ing. G. Dussin
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Fax: (+49) 6421-28-2189
E-mail: knochel@ps1515.chemie.uni-marburg.de

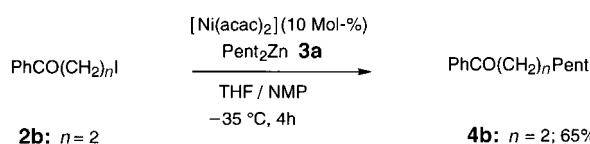
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260, Leibniz-Programm) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken den Firmen Witco, BASF, Bayer, Chemetall und SIPSY (Frankreich) für ihre großzügigen Chemikalienspenden.

nung während der Kreuzkupplung beträchtlich erleichtert.^[5] Diese entfernte Doppelbindung lagert sich koordinativ an das Nickelzentrum an und verringert dessen Elektronendichte.^[6] Obwohl mechanistisch interessant, wird durch die notwendige Anwesenheit einer Doppelbindung im Halogenalkan der präparative Nutzen der Reaktion eingeschränkt. Wir berichten hier, daß die Zugabe katalytischer Mengen einer ungesättigten Verbindung wie **1a** eine effiziente $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ -katalysierte Kreuzkupplung von organischen Halogenverbindungen **2** mit funktionalisierten Dialkylzinkverbindungen **3** zu den Produkten **4** ermöglicht (Schema 1). Damit lassen sich die Einsatzmöglichkeiten dieser Reaktion beträchtlich erweitern.

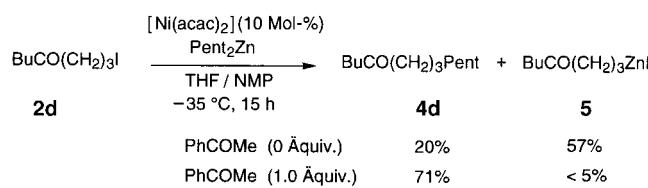


Schema 1. Kreuzkupplung zwischen C-sp³-Zentren in Gegenwart des Cokatalysators **1a**. FG = Funktionelle Gruppe; NMP = N-Methylpyrrolidon.

Die Nickel-katalysierte Kupplung eines Iodalkans, das keine Doppelbindung zur Koordination am Metallzentrum enthielt, konnte durch Zufügen eines Olefins mit elektronenziehendem Rest verbessert werden. So lieferte die Reaktion von 3-Phenylpropyliodid **2a** mit Dipentylzink (Pent_2Zn) **3a** in Gegenwart von 7.5 Mol-% $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ in THF/NMP (2/1) bei 25 °C (40 h) das Kreuzkupplungsprodukt Octylbenzol **4a** in geringer Ausbeute (34%). Nach Zugabe von Ethylcrotonat **1b** (1.0 Äquiv.) ließ sich das Produkt **4a** in 64% Ausbeute isolieren (–25 °C, 24 h). Weitere Hinweise für eine Cokatalyse durch einen zusätzlichen ungesättigten Liganden lieferen die Kreuzkupplungen der 3- und 4-Oxoiodalkane **2b–d** mit Pent_2Zn **3a**. Die Reaktionen mit **2b** und **2c** verliefen schnell und führten zu den gewünschten Produkten **4b** (65%) bzw. **4c** (71%; Schema 2).

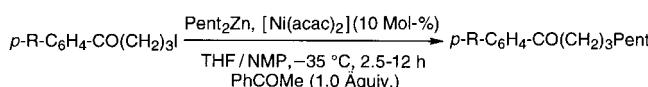


Die Reaktion von **2d** mit **3a** dagegen war langsam und führte zu einem Gemisch aus dem Kupplungsprodukt **4d** und dem Organozinkiodid **5**, das durch Iod-Zink-Austausch entstanden ist.^[7] Daraus läßt sich schließen, daß die Oxo-gruppe in gleicher Weise wie die C-C-Doppelbindung koordinativ an das Metallzentrum gebunden wird und daß der organische Rest an der Carbonylgruppe eine wichtige Rolle spielt. Die Zugabe von Acetophenon **1c** (1.0 Äquiv.) als zusätzlichem Liganden beschleunigte die Reaktion merklich und unterdrückte die Bildung von Nebenprodukten durch Iod-Zink-Austausch nahezu vollständig (<5%). Man erhielt das gewünschte Produkt **4d** in 71% Ausbeute (Schema 3).



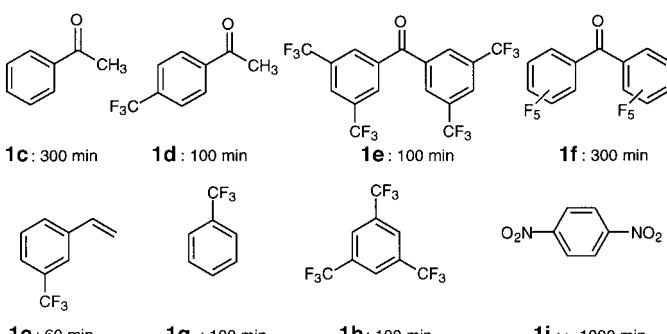
Schema 3. Einfluß von Acetophenon auf die Reaktion von **2d** unter den Kupplungsbedingungen.

Um die Bedeutung der Reste an der Arylcarbonylgruppe abzuschätzen, setzten wir die Oxoiodalkane **2c**, **2e** und **2f** unter Kreuzkupplungsbedingungen um. Am effizientesten verlief die Reaktion im Falle von **2f**, das eine stark elektronenziehende Trifluormethylgruppe am Phenylring enthält (→**4f**: 92% Ausbeute, Schema 4). Demgegenüber



Schema 4. Einfluß des Restes R der Arylcarbonylgruppe auf die Kupplung.

war die Kreuzkupplung mit der entsprechenden Methoxy-substituierten Verbindung langsam, lieferte die niedrigste Ausbeute (72% **4e**) und erforderte die längste Reaktionszeit. Diese Ergebnisse veranlaßten uns, den Einfluß des Cokatalysators **1** systematischer zu untersuchen. Die Kreuzkupplung von 1-Iod-4-octanon **2d** mit Pent_2Zn **3a** (10 Mol-% $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$, THF/NMP, –35 °C) wurde als Testreaktion ausgewählt, und es wurden zwischen 0.2 und 1.0 Äquivalente der Cokatalysatoren **1a** oder **1c–i** zugegeben. Die Auswahlkriterien für das beste Additiv **1** waren die Reaktionszeit und der Anteil an unerwünschtem Produkt durch Iod-Zink-Austausch (Schema 5). Wir stellten fest, daß die Einführung von Trifluormethylsubstituenten die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht (siehe **1c** im Vergleich zu **1d** und **1e**). Das perflu-



Schema 5. Verschiedene Cokatalysatoren und ihr Einfluß auf die Kreuzkupplung von **2d** mit **3a**.

rierte Benzophenon **1f** war weniger wirksam als CF₃-substituierte Verbindungen wie **1g**^[8] oder **1h**. Interessanterweise verhindert 1,4-Dinitrobenzol **1i** die Kreuzkupplung vollstän-

Tabelle 1. Nickel-katalysierte Kreuzkupplung zwischen Dialkylzinkverbindungen und funktionalisierten Iodalkanen in Gegenwart der Cokatalysatoren **1a** oder **1c**.

Nr.	Iodalkan 2	R ₂ Zn 3 , R =	4	Ausb. [%] ^[a]	Co-Kat. (Äquiv.)
1	PhS(CH ₂) ₃ I 2g	3a , Pent	PhS(CH ₂) ₇ CH ₃ 4g	71	1a (0.5)
2	PivO(CH ₂) ₅ I 2h ^[b]	3a	PivO(CH ₂) ₉ CH ₃ 4h	78	1a (0.3)
3	PhCO(CH ₂) ₃ I 2c	3b , PivO(CH ₂) ₃	PhCO(CH ₂) ₆ OPiv 4i	76	1a (0.2)
4	BuCO(CH ₂) ₃ I 2d	3b	BuCO(CH ₂) ₆ OPiv 4j	68	1c (0.5)
5	BnO ₂ C(CH ₂) ₂ I 2i ^[c]	3a	BnO ₂ C(CH ₂) ₆ CH ₃ 4k	76	1a (1.0)
6		3a		70	1c (1.0)
7		3b		70	1c (0.5)
8		3b		70	1a (0.5)
9		3b		68	1a (1.0)
10		3c , PivO(CH ₂) ₅		67	1a (0.3)
11	PhCO(CH ₂) ₃ I 2c	3d ,		66	1c (1.0)
12	PivO(CH ₂) ₅ I 2h	3d		74	1a (1.0)

[a] Ausbeute an isolierten, analytisch reinen Produkten. [b] Piv = Pivaloyl. [c] Bn = Benzyl.

dig. Dies deutet auf einen radikalischen Mechanismus für die oxidative Addition des Halogenalkans an den Nickel-Katalysator hin.^[9]

Obwohl verschiedene Additive wie **1d** oder **1g** zu einer schnellen Kreuzkupplung führten, traten in allen Reaktionen Nebenprodukte durch Iod-Zink-Austausch auf. Die schnellste Reaktion erfolgte mit dem außergewöhnlich aktiven *m*-Trifluormethylstyrol **1a**. Bemerkenswerterweise fand in Gegenwart von **1a** fast kein Iod-Zink-Austausch statt. Durch Zugabe von 20–50 Mol-% des Cokatalysators **1a** erhielten wir in vielen Fällen die gleichen Ergebnisse wie bei der Verwendung von **1a** Äquiv.

Mit diesem optimierten Katalysatorsystem war es jetzt möglich, eine Vielzahl von Kreuzkupplungen durchzuführen. Alle diese Reaktionen waren bei –35 °C in wenigen Stunden abgeschlossen und verliefen sehr glatt (siehe Tabelle 1 und *Experimentelles*). In Gegenwart eines Thioethers oder Thioacetals wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, was auf eine Komplexierung des Nickel-Katalysators durch das Schwefel-Atom hinweist.^[10] Die Kreuzkupplung von Iodalkanen, die eine Esterfunktion enthalten, verlief in Gegenwart verschiedener Promotoren **1** unbefriedigend, doch durch Zugabe von **1a** erhielten wir aus Benzyl-3-iodpropanoat **2i** und Pent₂Zn **3a** das gewünschte Produkt Benzyloctanoat **4k** (76%, Nr. 5 in Tabelle 1). Ähnlich reagierte ein Iodalkan mit Amidfunktion (**2j**). Die Testreaktion des Iodalkans **2h**, das eine Esterfunktion enthält, mit **3a** lässt die Toleranz dieser

Kreuzkupplungsreaktion gegenüber funktionellen Gruppen ebenfalls deutlich erkennen. Die Pivaloyloxy-Gruppe ist zu weit von der C-I-Bindung entfernt, um die oxidative Addition oder reduktive Eliminierung durch Koordination zu erleichtern. Dennoch verläuft die Kreuzkupplung zufriedenstellend mit 78% Ausbeute an gewünschtem Produkt **4h** (Nr. 2). Verschiedene Iodalkane mit einer Oxogruppe (**2c,d,j,k**) reagierten leicht mit dem funktionalisierten Zinkreagens [PivO(CH₂)₃]₂Zn **3b** (Nr. 3, 4, 7 und 9), ebenso das Iodthio-ketal **2l** (Nr. 8).

Wir haben somit eine neue Nickel-katalysierte Kreuzkupplung zwischen primären, funktionalisierten Iodalkanen und primären, funktionalisierten Dialkylzinkverbindungen in Gegenwart eines Cokatalysators entwickelt. *m*-Trifluormethylstyrol **1a** erwies sich als außergewöhnlich aktiver Promotor und führte zu schnellen Reaktionen mit geringer Bildung von Nebenprodukten. Weitere präparative Anwendungsmöglichkeiten dieser Reaktion und ihre mechanistische Bedeutung für Kupplungen unter Übergangsmetallkatalyse untersuchen wir gegenwärtig.

Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift: Herstellung von **4k**. In einen 25-mL-Zweihalskolben wurden bei Raumtemperatur unter Argon [Ni(acac)₂] (0.128 g, 0.5 mmol, 10 Mol-%), THF (3.4 mL), NMP (1.7 mL), **1a** (0.15 mL, 1.0 mmol, 20 Mol-%) und **2i** (1.45 g, 5.0 mmol) gegeben. Nach Abkühlen auf –78 °C wurde vorsichtig **3a** (2 mL, 10 mmol) zugefügt. Man ließ die

Temperatur auf -35°C steigen und rührte 2.5 h, bevor die Reaktionsmischung in eine eiskalte, gesättigte wäßrige NH_4Cl -Lösung gegossen und aufgearbeitet wurde (Extraktion mit Diethylether, Waschen der organischen Phase mit gesättigter Kochsalzlösung und Trocknen über Na_2SO_4). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Flash-chromatographischer Reinigung (Hexan/Diethylether 10/1) erhielt man das gewünschte Produkt **4k** (0.89 g, 76 %) als farbloses Öl.

Eingegangen am 25. März 1998 [Z11639]

Stichwörter: Homogene Katalyse • Kreuzkupplung • Nickel • Styrole • Zink

- [1] *Metal-catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen in *Classics in Total Synthesis*, VCH, Weinheim, **1996**, S. 565–631.
- [3] B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React. (N.Y.)* **1992**, *41*, 135–631.
- [4] Zur Verwendung stöchiometrischer Mengen von Zink-Kupfer-Reagentien für die Kreuzkupplung zwischen $\text{C}-\text{sp}^3$ -Zentren siehe: C. E. Tucker, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4781–4782.
- [5] A. Devasagayaraj, T. Stüdemann, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2952–2954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2723–2725.
- [6] a) T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3350–3359; b) R. Sustmann, J. Lau, M. Zipp, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5207–5210; c) R. Sustmann, J. Lau, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2531–2541; d) R. Sustmann, J. Lau, M. Zipp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 356–359; e) R. Sustmann, P. Hopp, P. Holl, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 689–692; f) R. van Asselt, C. J. Elsevier, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 323–334; g) P. L. Castle, D. A. Widdowson, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6013–6016; h) K. Yuan, W. J. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4779–4782; i) K. Yuan, W. J. Scott, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6188–6194.
- [7] Für Ni- oder Pd-katalysierte Iod- oder Brom-Zink-Austauschreaktionen siehe: a) H. Stadtmüller, A. Vaupel, C. E. Tucker, T. Stüdemann, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1204–1220; b) A. Vaupel, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5743–5753; c) E. Riguet, I. Klement, K. C. Reddy, G. Cahiez, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5865–5868.
- [8] Zur Verwendung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ für die Beschleunigung der reduktiven Eliminierung von $[\text{NiEt}_2(\text{bpy})]$: T. Yamamoto, M. Abla, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 209–211.
- [9] L. S. Hegedus, D. H. P. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5663–5669.
- [10] Eine hervorragende Übersicht über Nickel-katalysierte Reaktionen von Thioketalen: T.-Y. Luh, *Synlett* **1996**, 201–208.

Monocyclisches $(\text{CH})_9^+$ – ein Heilbronner-Möbius-Aren^{**}

Michael Mauksch, Valentin Gogonea, Haijun Jiao und Paul von Ragué Schleyer*

Professor Edgar Heilbronner gewidmet

1964 sagte Heilbronner voraus, daß Singulett-[4n]Annulene in verdrillten Konformationen, in denen die p-Orbitale auf der Oberfläche eines Möbius-Bandes liegen, aromatisch seien (Abb. 1).^[1] Obwohl das Möbius-Konzept eingehende Verwendung fand, um Reaktionen und Bindungen zu deuten,^[2, 3] sind entsprechende Möbius-Annulene bisher nicht bekannt.

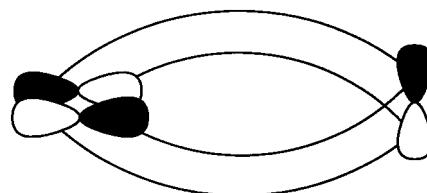


Abb. 1. Schematische Darstellung der auf einem Möbius-Band überlappenden p-Orbitale von $(\text{CH})_9^+$. Das Kohlenstoffatom (rechts) auf der horizontalen C_2 -Achse befindet sich gegenüber der Phaseninversion (links).

Heilbronner betonte, daß Ringe mit zwanzig oder mehr Atomen ohne eine ersichtliche Winkelspannung oder Spannung durch sterische Abstoßung Möbius-Geometrien einnehmen könnten.^[1] Wir haben nun rechnerisch nachgewiesen, daß auch in einem wesentlich kleineren Ringsystem, nämlich im Cyclononatetraenyl-Kation, Möbius-Aromatizität vorliegen kann. Darüber hinaus geben frühere Experimente Hinweise darauf,^[4, 5] daß diese Verbindung tatsächlich schon vor fast dreißig Jahren mehr als einmal beobachtet wurde!

1971 wurde ein monocyclisches Kation der Formel $(\text{CH})_9^+$ postuliert bei der Solvolyse von *exo*-9-Chlorbicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien in wäßrigem Aceton bei 75°C .^[4, 5] Dieses Kation wurde nicht näher charakterisiert, doch war bei Isotopenmarkierungsexperimenten eine statistische Verteilung von Deuterium auf alle Positionen möglich: Die an C9 deuterierte Ausgangsverbindung **1** lieferte das bicyclische, gleichmäßig deuterierte Produkt *cis*-8,9-Dihydroinden-1-ol **3** ($\text{X} = \text{OH}$, Schema 1).^[4] Wenig später gelang Anastassiou und Yakali die Synthese von 9-Chlorcyclononatetraen **2** (unbestimmte Konfiguration).^[6] Unter ionisierenden Bedingungen (flüssiges SO_2

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. M. Mauksch, Dr. V. Gogonea, Dr. H. Jiao
Computer-Chemie-Centrum
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Fax: (+49) 9131-85-9132
E-mail: pvsr@organik.uni-erlangen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Humboldt-Stiftung (Stipendium für V.G.) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Emel Yakali (Raymond Walters College, Cincinnati) für hilfreiche Diskussionen und Holger Bettinger (CCQC, Athens, GA) für die CCSD(T)-Berechnungen.