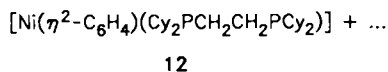
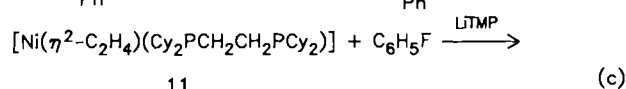
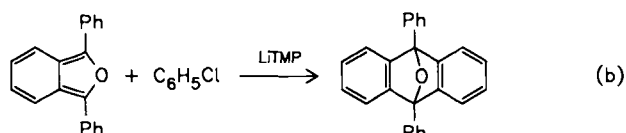
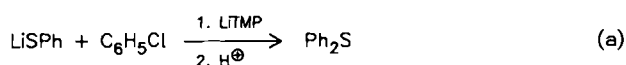


Schema 1. a) Zn-Pulver, AIBN, Ultraschall, 45°C; b) $\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2$, Toluol, 110°C; c) K_2C_8 (2 Äquiv.), THF; d) $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2]$, LiTMP, THF.

philen Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP), abgefangen werden kann. Hierfür eignen sich Nucleophile wie $\text{PhSLi}^{[14]}$ [Reaktion (a)], Diels-Alder-Reagentien wie 1,3-Diphenylisobenzofuran^[15] [Reaktion (b)] oder auch der



Nickel(0)-Komplex **11**^[4,16]. So führt beispielsweise die Umsetzung von äquimolaren Mengen Fluorbenzol und **11** mit einem Überschuß LiTMP in THF bei 20°C zu **12** sowie zu nicht identifizierten Produkten [Reaktion (c)] (Ausbeute 15–20%). Den Tetradehydrobenzol-Komplex **4**^[17,18] erhält man analog durch Umsetzung von LiTMP im Überschuß mit einer Mischung aus **10** und **11** (Schema 1). Die Ausbeute ist mit 68% überraschend gut, und man erhält nur wenige Nebenprodukte.

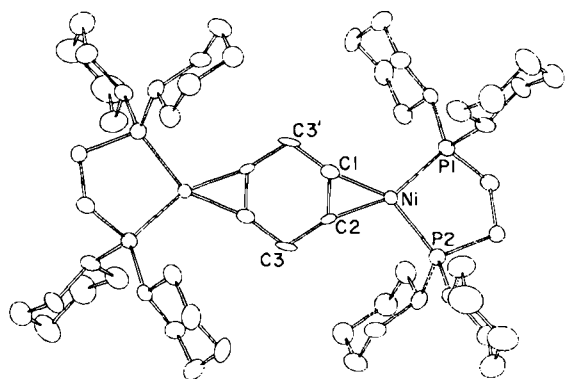


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP [21]). 30%-Ellipsoide; H-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[19] (Abb. 1) ist die $(\text{C}_6\text{H}_2)\text{Ni}_2$ -Struktureinheit in **4** planar ($\Delta_{\text{max}} = 0.003(10) \text{ \AA}$); die Nickelatome liegen jedoch etwas außerhalb ihrer PPCC-Koordinationsebene ($0.08(2) \text{ \AA}$). Die Bindungslängen und -winkel im sechsgliedrigen Ring weisen auf eine deutliche Lokalisierung der π -Elektronen an den koordinierenden C-Atomen hin^[19]. Die Winkeldeformationen am C_6H_2 -Ring (z. B.: $\text{C2-C3-Cl}' = 112.2(8)^\circ$) werden bei der analogen Zirkonium-Verbindung **5** erstaunlicherweise nicht gefunden^[7].

Eingegangen am 29. Februar 1988 [Z 2639]

CAS-Registry-Nummern:

4: 114907-46-9 / **6**: 114907-47-0 / **7**: 114929-01-0 / **8**: 114907-48-1 / **9**: 114907-49-2 / **10**: 114907-50-5 / **11**: 91513-98-3 / **12**: 114907-51-6 / $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$: 14264-16-5 / $\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2$: 23743-26-2 / $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$: 462-06-6 / $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$: 108-90-7 / 1,2-Dichlor-4-fluorbenzol: 1435-49-0 / 1,3-Diphenylisobenzofuran: 5471-63-6 / 9,10-Diphenyl-9,10-epoxyanthracen: 19061-38-2.

- [1] O. L. Chapman, C. L. McIntosh, J. Pacansky, G. V. Calder, G. Orr, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4061; O. L. Chapman, C.-C. Chang, J. Kolc, N. R. Rosenquist, H. Tomioka, *ibid.* **97** (1975) 6586; I. R. Dunkin, J. G. MacDonald, *J. Chem. Soc. Commun.* **1979**, 772; R. F. C. Brown, N. R. Browne, K. J. Coulston, L. B. Danen, F. W. Eastwood, M. J. Irvine, A. D. E. Pullin, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1075; R. D. Brown, P. D. Godfrey, M. Rodler, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1296.
- [2] S. J. McLain, R. R. Schrock, P. R. Sharp, M. R. Churchill, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 263; M. R. Churchill, W. J. Youngs, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1697.
- [3] S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7411.
- [4] M. A. Bennett, T. W. Hambley, N. K. Roberts, G. B. Robertson, *Organometallics* **4** (1985) 1992.
- [5] L. Radom, R. H. Nobes, D. J. Underwood, W.-K. Li, *Pure Appl. Chem.* **58** (1986) 75.
- [6] Auf einer Konferenz der Inorganic Division des Royal Australian Chemical Institute an der Universität von Melbourne (28.–31. Januar 1988 als Poster (D9) präsentiert und in [5] kurz erwähnt.
- [7] S. L. Buchwald, E. A. Lucas, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4396.
- [8] **Arbeitsvorschrift 6/7**: In einem Dreihalskolben mit Stickstoffzuleitung, mechanischem Rührer und einem Einfülltrichter für Feststoffe werden 2.7 g Zn-Pulver und 30 mL THF vorgelegt. Der Kolben wird in ein 45°C warmes Ultraschall-Wasserbad getaucht, und nach 40 min werden unter kräftigem Rühren und Ultraschalleinwirkung nacheinander 3.8 mL (ca. 34.5 mmol) 1,2-Dichlor-4-fluorbenzol, 18 g (27.5 mmol) $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ und 0.36 g AIBN zugegeben. Innerhalb von 1–2 min wechselt die Farbe der Reaktionsmischung von dunklem blaugrün nach orange. Nach 10 min wird die Mischung durch Kieselgur filtriert, das Produkt wird mit CH_2Cl_2 ausgewaschen und die entstehende Lösung unter vermindertem Druck konzentriert. Nach Zugabe von Methanol erhält man gelbe Kristalle von **6** und **7**. Ausbeute 14.1 g (69%), $\text{Fp} = 162\text{--}165^\circ\text{C}$ (Zers.).
- [9] **6/7**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 9.70$ (12 H), 7.40 (18 H), 6.59 (1 H), 6.00 (1 H), 5.93 (1 H) (alle m; aromatisch). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 85% H_3PO_4 ext.): $\delta = 21.70$ (d, $J(\text{PF}) = 1.95 \text{ Hz}$, **6**), 21.15 (d, $J(\text{PF}) = 3.42 \text{ Hz}$, **7**) (10:1).
- [10] **8/9**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 6.91$ (2 H), 6.46 (1 H) (beide m; aromatisch), $2.5\text{--}1.0$ (m, 48 H, CH_2 und CH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 66.45$ (virtuelles s). Zufriedenstellende C,H-Elementaranalyse.
- [11] Zur Darstellung und Anwendung von Kaliumgraphit und anderen Metalldispersionen in Graphit siehe: D. Savoia, C. Trombini, A. Uman-Ronchi, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 1887. Naphthalinnatrium oder 1-Methylnaphthalinnatrium kann ebenfalls zur Reduktion eingesetzt werden, jedoch lassen sich die entstehenden aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der Aufarbeitung nur schwer abtrennen. Natrium-Amalgam (1%) eignet sich, anders als bei der Synthese von **12**, nicht zur Reduktion.
- [12] **Arbeitsvorschrift für 10**: Eine Suspension von 4.0 g (70 mmol) **8/9** und 1.67 g (8.1 mmol) K_2C_8 in 100 mL THF wird unter Argon 30 min gerührt; die festen Rückstände werden abzentrifugiert, und die Lösung wird im Vakuum zu einem Öl konzentriert. Durch Digerieren mit Hexan erhält man ein gelbes Pulver, das mit Hexan gewaschen ($3 \times 10 \text{ mL}$) und über Nacht im Vakuum getrocknet wird. Das spektroskopisch (jedoch nicht analytisch) saubere Produkt wird unmittelbar in den nächsten Syntheseschritt eingesetzt.
- [13] **10**: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1592 \text{ cm}^{-1}$ (s, C=C). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.87$ (1 H), 7.76 (1 H), 7.18 (1 H) (alle m; aromatisch), $1.95\text{--}1.70$ (m, 48 H, CH_2 und CH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (THF): $\delta = 79.60$ (dd, $J(\text{PP}) = 21.97 \text{ Hz}$,

$J(\text{PF}) = 8.90 \text{ Hz}$, 79.00 (dd, $J(\text{PP}') = 21.97 \text{ Hz}$, $J(\text{PF}) = 1.75 \text{ Hz}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 ; aromatischer Bereich): $\delta = 163.90$ (dd, $J(\text{CF}) = 147.08 \text{ Hz}$, $J(\text{CP}) = 10.26 \text{ Hz}$; CF), 148.04, 137.92 (alle m; Dehydrobenzol-C), 124.39, 114.33, 110.35 (alle m; CH).

[14] R. A. Olofson, C. M. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 582.

[15] K. L. Shepard, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3371.

[16] K. Jonas, *J. Organomet. Chem.* 78 (1974) 273.

[17] Arbeitsvorschrift für 4: Eine Lösung von 680 mg (4.62 mmol) LiTMP in 10 mL THF wird unter Argon unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von 549 mg (0.954 mmol) 10 und 509 mg (1.00 mmol) 11 gegeben. Nach 20 h wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es fällt ein gummiartiges Produkt an, das mit 10 mL Hexan digeriert wird. Man erhält einen goldgelben Feststoff, der auf einer Fritte gesammelt, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute an 4: 700 mg (68%). 4 kann aus Benzol/Hexan oder aus heißem Dioxan umkristallisiert werden. Zufriedenstellende C,H-Elementaranalyse.

[18] 4: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.13$ (s, 2H), 2.00–1.70 (m, 96H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 75.23$ (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 ; aromatischer Bereich): $\delta = 156.00$ (m, Dehydrobenzol-C), 120.64 (t, CH).

[19] 4: $\text{C}_{58}\text{H}_{98}\text{P}_4\text{Ni}_2$, $M = 1036.7$. Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.318(5)$, $b = 11.651(5)$, $c = 9.980(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 80.72(3)^\circ$, $\beta = 85.68(2)^\circ$, $\gamma = 72.23(3)^\circ$, $V = 1448.6 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 1.18 \text{ g cm}^{-3}$, $F_{000} = 562$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.94 \text{ cm}^{-1}$; Kristall aus Benzol/Hexan, Größe: $0.07 \times 0.12 \times 0.28 \text{ mm}^3$; Zellkonstanten aus Anpassung an 25 Kleinwinkel-Reflexe nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Philips-PW1100-Diffraktometer, $8 < 2\theta < 18^\circ$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$; 5462 gemessene Reflexe ($\pm h \pm k \pm l$, $3 < 2\theta < 50^\circ$); 3 Standards (104, 421, 451), mittlerer Energieverlust 0.1928×10^{-4} je gemessenem Reflex; Daten korrigiert für Verlust und Absorption (Transmissionsfaktor zwischen 0.901 und 0.947), jedoch nicht für Extinktion; Strukturlösung mit 1748 verbleibenden Reflexen [$I \geq 3\sigma(I)$], $\Sigma\sigma(F_o)/\Sigma|F_o| = 0.059$, Patterson- und Fourier-Methoden, verfeinert mit Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Vollmatrix); $R_{\text{min}} = \Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$, mit $w = [\sigma(F_o)^2 + 0.002 F_o^2]^{-1}$; 289 Parameter; H-Atom-Positionen berechnet ($d_{\text{CH}} = 0.95 \text{ \AA}$, $B_{\text{H}} = 1.1 B_{\text{C}}$); Streufaktoren mit Korrektur für anomale Dispersion aus [20]; $R(R_w) = 0.058$ (0.055), $\text{GOF} = 1.25$; "shift/esd"-Verhältnis < 0.1 ; Abweichungen im Differenzen-Fourier-Diagramm $< \pm 0.5 e \text{ \AA}^{-3}$. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EW (Großbritannien), unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. - Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ni-P1 2.120(3), Ni-P2 2.137(3), Ni-C1 1.863(10), Ni-C2 1.859(10), C1-C2 1.313(12), C2-C3 1.402(13), C3-C1' 1.417(13); P1-Ni-P2 90.9(1), C1-Ni-C2 43.1(4), C3'-C1-C2 123.6(9), C1-C2-C3 124.1(9), C2-C3-C1' 112.2(8).

[20] J. A. Ibers, W. C. Hamilton (Hrsg.): *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 4. Kynoch Press, Birmingham 1974, S. 99–101 und 149–150.

[21] C. K. Johnson, *ORTEP II, Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA 1976.

Chiralität nur im angeregten Zustand**

Von E. W. Meijer* und Hans Wynberg

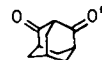
Die Synthese einer Verbindung, die im Grundzustand achiral, im angeregten Zustand jedoch chiral ist, ist eine der interessantesten Herausforderungen auf dem Gebiet der optischen Aktivität. In Frage kommen dafür *meso*-Verbindungen mit zwei identischen Chromophoren, wenn ein Chromophor selektiv angeregt werden kann. In Diketonen mit einer Symmetrieebene im Grundzustand wird die Chiralität im angeregten Zustand durch die Aufhebung der Planarität der angeregten Carbonyleinheit verursacht. Wir untersuchten 2,4-Adamantandion 1, dessen chiraler angeregter Zustand 1* sei.

Die einzige Möglichkeit, um 1* mit hohem Enantiomerenüberschuß herzustellen, ist ein chemischer Prozeß, bei

dem selektiv eine der beiden Carbonylgruppen von 1 im angeregten Zustand entsteht. Ein photometrischer Prozeß dürfte nur einen geringen Enantiomerenüberschuß liefern, weil die Differenz in der Absorption von rechts (oder links) circular polarisiertem Licht durch die beiden Carbonylgruppen vom Dissymmetriefaktor der Absorption bestimmt wird. Die Enantiomerentrennung eines Diketons im angeregten Zustand gehört ganz offensichtlich ins Reich der Phantasie.

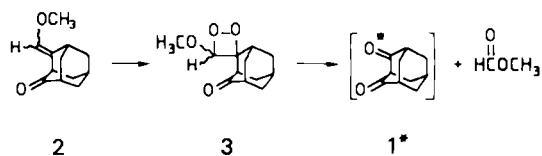


1



1*

Bei der Zersetzung von 1,2-Dioxetanen entstehen auf chemischem Weg angeregte Ketone^[1–3]. Adamantanon im angeregten Singulett-Zustand wurde in hoher Ausbeute aus dem 1,2-Dioxetan von 2-(Methoxymethylen)adamantan gewonnen^[4]. Der Versuch zur Synthese von optisch aktivem 1* über das optisch aktive 1,2-Dioxetan 3 basiert auf früheren Befunden^[5–8].



2

3

1*

Die optisch aktive Vorstufe von 3 ist der Enolether 2, der in mehreren Schritten aus Adamantanon über die Enantiomerentrennung von *endo*-Bicyclo[3.3.1]non-6-en-3-carbonsäure^[8] hergestellt wurde. Photooxygenierung von 2 mit $^1\text{O}_2$ bei -50°C und rasche Säulenchromatographie bei tiefer Temperatur lieferte eine Lösung des 1,2-Dioxetans 3 in Dichlormethan.

Dieses Ketodioxetan war für eine Strukturbestimmung zu instabil. Verdünnte Lösungen von 3 in *n*-Heptan zeigten beim Erhitzen jedoch Chemilumineszenz ($\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$, charakteristisch für die Fluoreszenz eines Ketons), und es entstand nahezu quantitativ 2,4-Adamantandion 1. Wir nehmen an, daß die Chemilumineszenz durch die Zersetzung von 3 unter Bildung von 1 im angeregten Zustand (1*) verursacht wird. Der Enantiomerenüberschuß von 3 ist vermutlich identisch mit dem des Ausgangsmaterials ($ee = 69\%$). Daher sollte in 1* eine der beiden Carbonylgruppen in demselben Verhältnis bevorzugt angeregt sein.

Die Synthese von chiralem 1* ist unseres Wissens das erste Beispiel für die chemische Erzeugung einer chiralen Verbindung (mit hohem ee), deren Chiralität ausschließlich auf das Vorhandensein einer angeregten Gruppe zurückzuführen ist.

Die Synthese von 1* und die Detektion der optischen Aktivität dieses kurzlebigen Moleküls sind zwei völlig verschiedene Aufgaben. Es war naheliegend, die Circularpolarisation der Chemilumineszenz (CPCL) bei der thermischen Aktivierung von 3 zu messen^[9]. Derartige Messungen an *n*-Heptanlösungen von 3 (10^{-3} – $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) lieferten jedoch keinerlei Hinweise auf eine optische Aktivität zum Zeitpunkt der Emission ($g_{\text{chemilum}} = 0 \pm 3 \times 10^{-3}$).

Der Grund dürfte eine rasche Racemisierung im angeregten Singulett-Zustand sein. In dem starren Molekül 1* kommt es zur Energieübertragung zwischen den beiden Carbonylgruppen, die wegen deren räumlicher Nähe sehr schnell ist. Aus dem UV-Spektrum von 1 und aus dem CD-Spektrum des mono- ^{18}O -Analogons kann man sogar

*] Dr. E. W. Meijer

Philips Forschungslaboratorien
Postfach 80000, NL-5600 JA Eindhoven (Niederlande)

Prof. Dr. H. Wynberg
Institut für Organische Chemie der Universität
NL-9747AG Groningen (Niederlande)

**] Wir danken Dr. H. P. J. M. Dekkers und Dr. P. H. Schippers für die Messung der CPCL-Spektren und für hilfreiche Diskussionen.