

$J(\text{PF}) = 8.90 \text{ Hz}$, 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

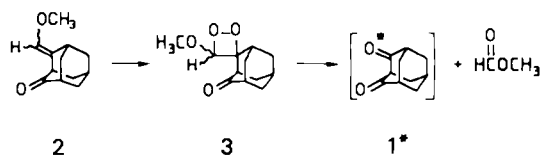
Die Synthese einer Verbindung, die im Grundzustand achiral, im angeregten Zustand jedoch chiral ist, ist eine der interessantesten Herausforderungen auf dem Gebiet der optischen Aktivität. In Frage kommen dafür *meso*-Verbindungen mit zwei identischen Chromophoren, wenn ein Chromophor selektiv angeregt 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.



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].



Die optisch aktive Vorstufe von 3 ist der Enoether 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 ($g_{\text{chemlum}} = 0 \pm 3 \times 10^{-3}$).

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.

auf eine gewisse Überlappung der π -Orbitale dieser Chromophore schließen^[7]. Die intramolekulare n, π^* -Energieübertragung ist schnell verglichen mit der Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustands eines Ketons, d.h. die Geschwindigkeitskonstante für die Energieübertragung k_{ET} müßte etwa $1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ sein. Die Energieübertragung zwischen n, π^* -angeregten Carbonylgruppen ist ein interessantes Phänomen. Bei einer Reihe untersuchter Systeme^[10–13] fand man sowohl schnelle als auch langsame Prozesse. Kürzlich wurde durch Messung der Circularpolarisation der Fluoreszenz von *meso*-Diketonen nach Anregung mit circular polarisiertem Licht^[13] festgestellt, daß es zwischen räumlich benachbarten Carbonylgruppen zu einer raschen Energieübertragung kommt.

Der Triplett-Triplett-Löschung als weiterer möglicher Ursache der Racemisierung im angeregten Zustand messen wir dagegen geringe Bedeutung bei, und zwar aufgrund der Reaktionsbedingungen und der Tatsache, daß es für diesen Vorgang bei 1,2-Dioxetanen bisher kein Beispiel gibt.

Aus diesen vorläufigen Ergebnissen schließen wir, daß die Synthese einer Verbindung, die nur im angeregten Zustand chiral ist, durch chemische Erzeugung eines angeregten *meso*-Diketons über ein optisch aktives 1,2-Dioxetan möglich ist. Um jedoch eine rasche Racemisierung im angeregten Zustand zu verhindern, muß der räumliche Abstand der Chromophore vergrößert werden. Mit diesen Verbindungen können wir dann die Geschwindigkeit von intramolekularen Energieübertragungen bestimmen.

Eingegangen am 29. Februar 1988 [Z 2637]

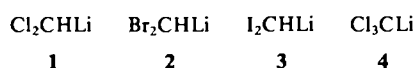
- [1] T. Wilson, *Int. Rev. Sci. Phys. Chem. Ser. Two* 9 (1976) 265.
- [2] P. D. Bartlett, M. E. Landis in H. H. Wasserman, R. W. Murray (Hrsg.): *Singlet Oxygen*, Academic Press, New York 1979, S. 243.
- [3] A. L. Baumstark in A. A. Frimer (Hrsg.): *Singlet O₂*, Vol. II, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1985, S. 1.
- [4] E. W. Meijer, H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3997.
- [5] H. Wynberg, H. Numan, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 603.
- [6] H. Numan, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2232.
- [7] E. W. Meijer, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1145.
- [8] H. Numan, C. B. Troostwijk, J. H. Wieringa, H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1761.
- [9] H. Wynberg, H. Numan, H. P. J. M. Dekkers, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3870.
- [10] P. J. Wagner, T. Nakahira, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8474.
- [11] P. Lechtken, N. J. Turro, *Angew. Chem.* 85 (1973) 300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 314.
- [12] E. A. Lissi, M. V. Encinas, F. Castaneda, F. A. Olea, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 251.
- [13] P. H. Schippers, H. P. J. M. Dekkers, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 145.

Höhere Thermostabilität und Selektivität von Köbrich-Reagentien durch Transmetallierung**

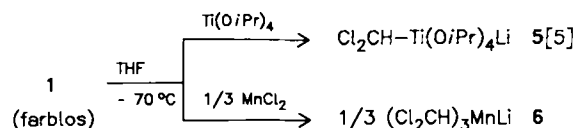
Von Thomas Kauffmann*, Rolf Fobker und Michael Wensing

Kann die Stabilität extrem thermolabiler Organolithiumverbindungen durch Komplexierung an Übergangsmetalle erhöht werden, ohne daß die Nucleophilie zu sehr abnimmt? Wir prüften dies am Beispiel der Köbrich-Reagentien 1 (Zers. -65°C)^[2] und 2–4 (Zers. -100°C und darunter)^[2,3] und fanden zum Teil erhebliche Stabilitätssteige-

rungen. Die näher untersuchten Transmetallierungsprodukte 5–7 erwiesen sich als Dichlormethylierungsreagentien hoher Chemoselektivität^[4].



Transmetallierungen: Es zeigte sich, daß die Zersetzungstemperatur der nach oder analog Schema 1 aus 1–4 erhaltenen Transmetallierungsprodukte optisch bestimmt werden kann: Solange kein Zerfall einsetzt, liegen klare,



Schema 1.

meist intensiv farbige Lösungen vor; bei der Grenztemperatur der Stabilität werden sie unter gleichzeitiger Trübung tiefbraun bis schwarz. Daß diese auffällige Veränderung als Stabilitätskriterium zulässig ist, zeigten die Umsetzungen der Transmetallierungsprodukte mit Aldehyden und Ketonen, die nur ca. 10°C unterhalb der so bestimmten Zersetzungstemperatur mit guter Ausbeute ablaufen.

Die in situ durchgeführten Transmetallierungen ergaben in der Regel stabilere Reagentien (Tabelle 1). Die Reaktionen von 1 mit $\text{Ti(OiPr)}_3\text{Cl}$ sowie besonders mit CuCl führten dagegen zu deutlicher Destabilisierung. Die auffälligste Erhöhung der Zersetzungstemperatur wurde durch Komplexierung mit Ti(OiPr)_4 erzielt: Für die Reagentien Hal_2CHLi in der Reihenfolge $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ um etwa 75, 80 bzw. 90 K. at-Komplexe sind jeweils stabiler als die entsprechenden Neutralkomplexe.

Tabelle 1. Farbe in Lösung und Zersetzungstemperatur der gemäß Schema 1 in situ hergestellten Transmetallierungsprodukte (Strukturen hypothetisch).

	Farbe	Zers.-Temp. [°C]		Farbe	Zers.-Temp. [°C]
5 [5]	gelbgrün	+ 10	$\text{Cl}_2\text{CHTa(OEt)}_3\text{Li}$	gelbgrün	- 30
$\text{I}_2\text{CHTi(OiPr)}_4\text{Li}$	gelbgrün	- 10	$\text{Cl}_2\text{CHNb(OEt)}_3\text{Li}$	rotbraun	- 30
$\text{Cl}_2\text{CHTi(OnPr)}_4\text{Li}$	gelb	- 15	$\text{Cl}_2\text{CHTi(OEt)}_4\text{Li}$	grün	- 40
$\text{Br}_2\text{CHTi(OiPr)}_4\text{Li}$	gelb	- 20	$\text{Cl}_2\text{CHTi(OiPr)}_3$ 7	gelbgrün	- 60
$\text{Cl}_2\text{CHHf(OEt)}_4\text{Li}$	farblos	- 20	$\text{Cl}_2\text{CTi(OiPr)}_4\text{Li}$ 8	gelb	- 80
$\text{Cl}_2\text{CHHf(OEt)}_3$	gelb	- 30	$(\text{Cl}_2\text{CH})_2\text{CuLi}$	gelb	- 60
$\text{Cl}_2\text{CHTi(NEt}_2)_4\text{Li}$	gelb	- 30	$\text{Cl}_3\text{CTi(OiPr)}_3$	rot	< - 90
				gelb	< - 110

Aldehyd-vs.-Keton-Selektivität: Wie Tabelle 2 zeigt, reagiert 1 im 1:1:1-Konkurrenzversuch (Schema 2) bei -90°C ganz unselektiv mit dem Substratpaar Benzaldehyd/Acetophenon zu den Dichlormethylierungsprodukten 9 und 10. Dagegen erwiesen sich die für dasselbe Substratpaar untersuchten Transmetallierungsprodukte 5–7 als in hohem Maße aldehydselektiv. Auch bei Konkurrenzumsetzungen von 5–7 mit dem Substratpaar Heptanal/3-Pentanon wurde hohe Aldehydselektivität erzielt. In Einzelversuchen konnte Acetophenon mit den Reagentien 5–7 in guten Ausbeuten dichlormethyliert werden, mit 5 allerdings nur bei 0°C (bei -78°C Enolatbildung).

Gruppierungsselektivität^[7]: Die Reagentien 5–7 dichlormethylieren völlig gruppierungsselektiv das α -Dimethyl-

[*] Prof. Dr. T. Kauffmann, R. Fobker, Dr. M. Wensing
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-4400 Münster

[**] Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, 26. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 25. Mitteilung: [1].