

- [3] a) Y.-X. Chen, M. V. Metz, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6287, zit. Lit.; b) R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, Y. Sun, M. Parvez, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1998**, *17*, 2459.
- [4] a) P. A. Deck, C. L. Beswick, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1772, zit. Lit.; b) Y. Sun, R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, M. Parvez, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5132; c) L. Luo, T. J. Marks, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 97.
- [5] a) L. Jia, X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1994**, *13*, 3755; b) T. J. Marks, L. Jia, X. Yang (Northwestern University), US-Patent 5447895, **1995**.
- [6] V. C. Williams, W. E. Piers, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, S. Collins, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3244.
- [7] Y. Sun, W. E. Piers, M. Parvez, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 513.
- [8] a) M. V. Metz, D. J. Schwartz, C. L. Beswick, C. L. Stern, T. J. Marks, *Inorganic Abstracts of the 217th ACS National Meeting* (Anaheim, CA), **1999**, Abstract Nr. 15; b) M. H. McAdon, P. N. Nickias, T. J. Marks, D. J. Swartz (Northwestern University und Dow Chemical Co.), WO 99/06413, **1999**.
- [9] M. D. Healey, D. A. Wierda, A. R. Barron, *Organometallics* **1988**, *7*, 2543.
- [10] Über den Einsatz von MAD in Verbindung mit  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  und Methylaluminoxan (MAO) bei Ethen-Polymerisationen und als Cokatalysator bei Styrol-Polymerisationen mit Titanalkoxid-Initiatoren wurde berichtet: a) S. S. Reddy, S. Shashidhar, S. Sivaram, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1180; b) S. S. Reddy, S. Shashidhar, *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 583; zur Verwendung von  $\text{R}_2\text{Al}(\text{BHT})$  und verwandten Verbindungen als Reagentien zum Abfang von Verunreinigungen siehe: R. K. Rosen, J. C. Stevens, J. C. Tracy (Dow Chemical Co.), WO 97/27228, **1997**.
- [11] R. Andersen, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1724.
- [12] A. D. Horton, J. de With, *Organometallics* **1997**, *16*, 5424.
- [13] Kristallstrukturdaten von **4** ( $\text{C}_{49}\text{H}_{57}\text{B}_2\text{F}_{24}\text{N}_3\text{Si}_6\text{Zr}$ ):  $M_r = 1425.4$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 12.942(2)$ ,  $b = 22.372(4)$ ,  $c = 22.345(4)$  Å,  $\beta = 95.403(4)^\circ$ ,  $V = 6441.0(19)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.470$  g cm<sup>-3</sup>,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 275(2)$  K; 35 107 gemessene, 15 491 unabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0.0361$ ; 9019 Reflexe mit  $I_{\text{net}} > 2.0\sigma(I_{\text{net}})$ ,  $\mu = 3.87$  cm<sup>-1</sup>, min./max. Transmission 0.752/0.913,  $R = 0.0441$  ( $I > 2\sigma$ ),  $R_w = 0.1069$  ( $F^2$ , alle Daten),  $\text{GOF} = 0.922$ , 785 Parameter, Restelektronendichte  $\pm 0.52$  e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-127481“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] J. R. Galsworthy, M. L. H. Green, N. Maxted, M. Müller, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 387.
- [15] a) M. Bochmann, S. L. Lancaster, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1634; b) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, *10*, 840; c) S. Beck, M.-H. Prosenc, H. H. Brintzinger, R. Goretzki, N. Herfert, G. Fink, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *111*, 67; d) K. Köhler, W. E. Piers, S. Xin, Y. Feng, A. M. Bravakis, A. P. Jarvis, S. Collins, W. Clegg, G. P. A. Yap, T. B. Marder, *Organometallics* **1998**, *17*, 3557.
- [16] C. H. Lee, S. J. Lee, J. W. Park, K. H. Kim, B. Y. Lee, J. S. Oh, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *132*, 231.
- [17] Zwar kann zwischen MAD und  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  oder dem aus  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  entstehenden Ionenpaar ein entarteter Methylgruppenaustausch stattfinden, doch ist dieser Prozeß auf der NMR-Zeitskala bei 25 °C in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  langsam. Für quantitative Untersuchungen des Methylgruppenaustauschs zwischen Alkylmetallocenen und MAD in Toluol siehe: A. R. Siedle, R. A. Newmarks, W. M. Lamanna, J. N. Schroepfer, *Polyhedron* **1990**, *9*, 301.
- [18] Die 2D-<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-EXSY-Spektren des Ionenpaares aus  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  und **1** in Brombenzol zeigten schwache Kreuzpeaks zwischen dem Signal der Methylgruppe am Zirkoniumatom und dem der Methylgruppe am neutralen Boratom des Hauptgegenanions. Dies deutet auf einen langsamen Methylgruppenaustausch unter diesen Bedingungen hin. Die begrenzte Löslichkeit dieses Ionenpaares in Toluol schloß analoge Experimente in diesem Solvens aus.

## Selektive Palladium(0)-katalysierte homogene Hydrierung von Alkinen zu (Z)-Alkenen\*\*

Martijn W. van Laren und Cornelis J. Elsevier\*

Auch wenn die selektive Semihydrierung von Alkinen zu (Z)-Alkenen scheinbar eine einfache Reaktion ist, so bleibt diese Art von Umsetzung doch ein attraktives Synthesewerkzeug. Für die Umsetzung von Alkinen zu (Z)-Alkenen steht eine Vielzahl von Katalysatoren zur Verfügung, von denen Heterogenkatalysatoren wie der Lindlar-Katalysator,<sup>[1]</sup> Nickelborid,<sup>[2]</sup> der „P2Ni“-Katalysator<sup>[3]</sup> und an Ton immobilisiertes Palladium<sup>[4]</sup> die bekanntesten und effektivsten sind. Besonders mit dem Lindlar-Katalysator ergeben sich bei der selektiven *cis*-Hydrierung einige größere Schwierigkeiten, wobei vor allem die partielle Isomerisierung der (Z)-Alkene zu den (E)-Alkenen, die Verschiebung der Doppelbindung, die Weiterreduktion zu den Alkanen und Probleme bei der Reproduzierbarkeit zu nennen sind. Es gibt nur einige wenige Beispiele für Homogenkatalysatoren, die eine hohe Selektivität für einen breiten Substratbereich zeigen, z. B. bei der Rhodium-<sup>[5]</sup> und  $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -katalysierten Hydrierung.<sup>[6]</sup> Für Palladium sind aber nur wenige homogene Katalysatorsysteme bekannt, und diese enthalten Palladium(II)-Komplexe.<sup>[7,8]</sup> Der einzige Homogenkatalysator auf Palladium(0)-Basis ist der Komplex  $[\text{Pd}_2(\text{dppm})_3]$ , der bei der Hydrierung von Propin und 2-Butin nur eine geringe Aktivität aufweist.<sup>[9]</sup>

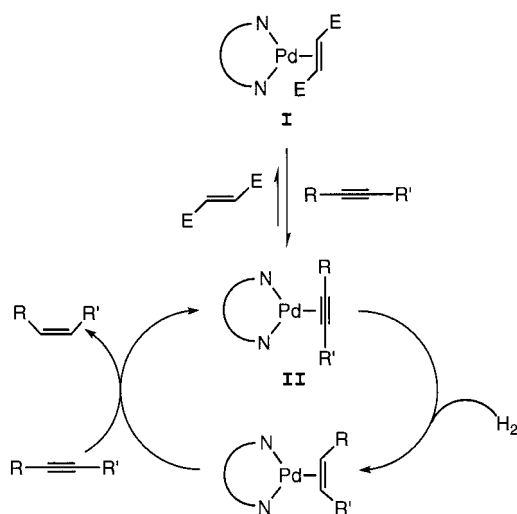
Wir berichten hier über das erste Beispiel eines Palladium(0)-Homogenkatalysators mit einem zweizähligen Stickstoffliganden, der eine Vielzahl von Alkinen mit sehr hoher Selektivität zu den entsprechenden (Z)-Alkenen homogen hydrieren kann. Außerdem werden Enine selektiv in Diene umgewandelt.

Ein Teil unseres anhaltenden Interesses an Reaktionen zur Bildung von Bindungen zwischen Kohlenstoff und anderen Elementen (z. B. C-C, C-H, C-N, C-X)<sup>[10]</sup> bestand in der Verwendung von nullwertigen Palladium-Katalysatorvorstufen **I**, die den starren, zweizähligen Stickstoffliganden Bis(arylimino)acenaphthen (bian) enthalten. Diese wurden bereits mit einem elektronenarmen Alken als Hilfsligand isoliert;<sup>[11]</sup> Analoga von **I** mit elektronenreichen Alkenen sind jedoch nicht stabil. Da man erwarten kann, daß einfache Alkene leicht durch Alkine ersetzt werden können, sollte bei der Hydrierung von Alkinen in Gegenwart von molekularem Wasserstoff ein schneller nachfolgender Austausch durch im

[\*] Prof. Dr. C. J. Elsevier, M.Sc. M. W. van Laren  
Institute of Molecular Chemistry, Inorganic Chemistry  
Universiteit van Amsterdam  
Nieuwe Achtergracht 166, NL-1018 WV Amsterdam (Niederlande)  
Fax: (+31) 20-525-6456  
E-mail: else4@anorg.chem.uva.nl

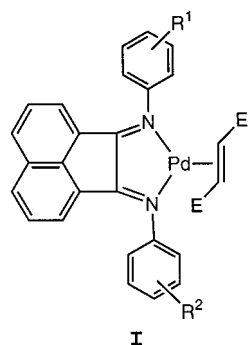
[\*\*] Rigid Bidentate Nitrogen Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis, 15. Mitteilung. Wir danken Dr. A. Fürstner (MPI für Kohlenforschung, Mülheim; **5**), Dr. U. Siemeling (Universität Bielefeld; **12**) und Prof. Dr. L. Brandsma (Universität Utrecht; **14**, **15**) für Spenden der angegebenen Verbindungen, R. P. de Boer und D. Schildknecht für die Durchführung einiger Experimente sowie Dr. S. B. Duckett (University of York), Prof. J. Bargon und Dr. A. Harthun (Universität Bonn) für ihr Interesse und ihr Engagement. – 14. Mitteilung: Lit. [10b].

Überschuß vorhandenes Alkin zu einem katalytischen Zyklus führen (Schema 1).



Schema 1. Vorgeschlagener Katalysezyklus zur Hydrierung von Alkinen.

Wir führten Hydrierungsreaktionen von Alkinen bei 20 °C und 1 bar Wasserstoffdruck mit einer anfänglichen Konzentration der in THF gelösten Substrate von 0.5 M und 1 Mol-% von **1a** als Katalysatorvorstufe durch. Mit 3-Hexin **1** und 4-Octin **3** wurde eine hohe Stereoselektivität (>99.5 %) bei der Bildung von (Z)-3-Hexen bzw. (Z)-4-Octen erhalten, und die Hydrierung verlief mit ausgezeichneter Ausbeute. Verschiedene Alkine wurden dann diesen Hydrierungsbedingungen ausgesetzt (Tabelle 1).



E = CO<sub>2</sub>Me

- a: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = 4-OCH<sub>3</sub>  
 b: R<sup>1</sup> = 4-OCH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = 4-CH<sub>3</sub>  
 c: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = 4-CH<sub>3</sub>  
 d: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = 2,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Die Stereoselektivität bei der Bildung der (Z)-Alkene ist im allgemeinen ausgezeichnet sowie in vielen Fällen höher als mit den Lindlar-[<sup>1</sup>] oder P2Ni-Katalysatoren[<sup>3</sup>] und vergleichbar oder in mehreren Fällen sogar besser als die von bekannten homogenen Systemen.[<sup>5–7</sup>] Im allgemeinen erfolgte eine quantitative Umwandlung des Alkins in das gewünschte (Z)-Alken ohne Bildung des Alkans. Die Selektivität ist für einfache Alkine wie **1** und **3** am höchsten (Z:E > 99:1). Der Lindlar-Katalysator führt in diesen Fällen zu 95:5- bzw. 94:6-Mischungen von (Z)/(E)-Alkenen bei nur vollständiger Umsetzung.[<sup>1c,d</sup>] Ausgezeichnete Ergebnisse wurden auch mit dem Homopropargylalkohol **4**, Alkinen mit Aryl- und/oder elektronenziehenden Substituenten (**5–7**, **10**, **12**) sowie Cyclooctin **13** erhalten. Für Verbindung **7** wurde die Stereoselektivität durch Reaktion mit D<sub>2</sub> bestimmt. Die Semihydrierung von **7** führt normalerweise zur Bildung von Ethylbenzol; eine 89:11-Mischung von Styrol und Ethylbenzol wurde bei vollständiger Umsetzung von **7** erhalten.[<sup>1e</sup>]

Phenylacetylene reagieren mit einer etwas geringeren, aber immer noch hohen Stereoselektivität, die der von Umsetzun-

Tabelle 1. Produktverteilung bei der Hydrierung von Alkinen mit **1a** als Katalysatorvorstufe.[<sup>a</sup>]

Substrat	Produktverteilung [%] <sup>[b]</sup>		
	(Z)-Alken	(E)-Alken	Alkan
<b>1</b> <sup>[c]</sup>	> 99	–	–
<b>2</b> <sup>[c]</sup>	1-Hexen (ausschließlich)		
<b>3</b>	> 99	–	–
<b>4</b>	> 99	–	–
<b>5</b>	95	5	–
<b>6</b>	> 98	< 1	< 1
<b>7</b>	> 99 <sup>[d]</sup>	–	–
<b>8</b>	92	2	6
<b>9</b>	91	6	3
<b>10</b>	95	5	–
<b>11</b>	87	–	13
<b>12</b>	97	3	–
<b>13</b>	96	4	–
<b>14</b>	Ethenylcyclohexen (ausschließlich)		
<b>15</b>	Ethenylcycloocten (ausschließlich)		

[a] Reaktionsbedingungen: 80 mM Substrat und 0.8 mM Katalysatorvorstufe **1a** in THF bei 20 °C und 1 bar H<sub>2</sub>-Druck. [b] Die Reaktion wurde durch GC-Analyse verfolgt. Die Produktverteilung wurde mit GC und <sup>1</sup>H-NMR-Analyse bei einem Umsatz des Alkins von > 99.5 bestimmt. [c] Mit **1c** als Katalysatorvorstufe hydriert. [d] Durch Reaktion mit D<sub>2</sub> bestimmt.

gen mit dem Lindlar- oder P2Ni-Katalysator vergleichbar ist, wobei bei **8** und **9** nur eine geringe Menge Alkan gebildet wird. In mehreren Fällen (**5**, **9**, **10**, **12**, **13**) kam es zu einer (Z)- (E)-Isomerisierung, aber nur in geringem Ausmaß. Bemerkenswerterweise wurde mit **11** keine Isomerisierung zum (E)-Stilben beobachtet, während die Menge an 1,2-Diphenylethan etwas höher ist als bei Lindlar-Methoden, für die über die Bildung einer 93:2:5-Mischung von (Z)-Alken, (E)-Alken und Alkan berichtet wird.[<sup>1f</sup>]

Im Fall von **1–6**, **10** und **12** wird nur sehr wenig oder gar kein Alkan gebildet. Die hohe Selektivität im Fall von Dimethylbutindioat **6** ist bemerkenswert, da sie anzeigt, daß die Hydrierung des Pd-Alkin-Komplexes schneller erfolgt als die Ausbildung des Palladacyclus mit einem zweiten Molekül Butindioat, einer bekanntermaßen schnell verlaufenden Reaktion.[<sup>10b, 12</sup>] Ein zu **II** ähnlicher Pd-Alkin-Komplex wurde als

Zwischenstufe bei der Bildung eines solchen Palladacyclus nachgewiesen.<sup>[10a,b]</sup>

Offensichtlich erfolgt die Hydrierung von Alkinen mit hoher Chemoselektivität bezüglich der Dreifachbindung. Es wurde keine Hydrierung funktioneller Gruppen wie Ester, Carbonsäuren oder Nitrogruppen beobachtet, aber in mehreren Fällen kann **I** die C-C-Doppelbindung hydrieren. Es war bereits bekannt, daß elektronenarme Alkene mit **I** als Katalysatorvorstufe hydriert werden können,<sup>[13]</sup> aber Styrol und Stilben reagierten nur schleppend. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß konjugierte Enine wie **14** und **15** durch Hydrierung mit **Ia** glatt (wenn auch im Fall von **14** nur langsam) in die entsprechenden Diene überführt werden, ohne Anzeichen für eine Hydrierung der Doppelbindung(en). Die Wasserstoffaufnahme ist nach der Hydrierung der Dreifachbindung vollständig beendet, ohne daß ein Zerfall des Katalysators beobachtet würde. Der Einsatz eines Lindlar-Katalysators für Verbindung **14** führte nach Aufnahme eines Äquivalents Wasserstoff zu einer signifikanten Überreduktion (86:8:6-Mischung von Dien, Ethylcyclohexen und Ethinylcyclohexen).<sup>[14]</sup>

Der Effekt der Substituenten an den N-Arylgruppen des bian-Liganden auf die Selektivität wurde für die Hydrierung von 1-Phenyl-1-propin **8** untersucht (Tabelle 2). Die Selektivität bezüglich der Bildung von (Z)-1-Phenyl-1-propen nimmt mit abnehmenden Elektronendonoreigenschaften der

Tabelle 2. Produktverteilung bei der Hydrierung von 1-Phenyl-1-propin zu 1-Phenyl-1-propen und 1-Phenylpropan.

Nr.	Katalysatorvorstufe	Produktverteilung [%]		
		(Z)-Alken	(E)-Alken	Alkan
1	<b>Ia</b>	92	2	6
2	<b>Ib</b>	85	5	10
3	<b>Ic</b>	80	7	13
4	<b>Id</b>	62	3	35

Substituenten an den N-Arylgruppen deutlich ab. Für die Beispiele 1–3 in Tabelle 2 sinkt das Z/E-Verhältnis von 46:1 auf 11:1 bei gleichzeitig zunehmender Menge an Alkan. Besonders der sterisch gehinderte Komplex **Id** (Nr. 4) weist eine recht geringe Selektivität auf und liefert größere Mengen an Alkan. Dieses Ergebnis kann die Folge der sterischen Hinderung sein, da **Id** mit dem (Z)-Alken möglicherweise einen stabileren Komplex bilden kann als mit dem Alkin.

Die Verwendung von nullwertigen Palladium-Katalysatorvorstufen mit anderen Liganden wie [Pd(dba)<sub>2</sub>], [Pd(bpy)(Alkin)] und [Pd(dab)(Alken)] (Tabelle 3) führt zu instabilen

Tabelle 3. Produktverteilung bei der Hydrierung von 1-Phenyl-1-propin.

Nr.	Katalysatorvorstufe <sup>[a]</sup>	Produktverteilung [%]		
		(Z)-Alken	(E)-Alken	Alkan
1	[Pd(dba) <sub>2</sub> ]	70	8	22
2	[Pd(bpy)(dmfu)]	73	6	21
3	[Pd(dab)(dmfu)] <sup>[b]</sup>	–	–	–
4	[Pd(dppe)(dmfu)]	80	2	18
5	[Pd(bian)(dmfu)]	92	2	6

[a] bpy = Bipyridyl; dab = *p*-Anisylidiazabutadien; dba = Dibenzylidenacetone; dmfu = Dimethylfumarat; dppe = Bis(diphenylphosphanyl)ethan.  
[b] Die Katalysatorvorstufe zerfiel sofort.

Komplexen und/oder starker Zersetzung unter den gewählten Bedingungen. Daher wurde in diesen Fällen eine heterogene Hydrierung von **8** mit geringer Selektivität und einem hohen Maß an Weiterreduktion zu *n*-Propylbenzol beobachtet. Die Verwendung eines Komplexes mit einem chelatbildenden Bisphosphanliganden wie dppe liefert sehr stabile Alkin- und Alkenkomplexe ohne beobachtbaren Zerfall, aber die Hydrierung verläuft sehr langsam, und es werden größere Mengen an *n*-Propylbenzol gebildet. Somit ist die Selektivität des [Pd(bian)]-Komplexes **I** bei der Hydrierung von Alkinen viel höher als die der anderen Katalysatorvorstufen in Tabelle 3.

Die Homogenität der Hydrierung wurde in mehreren Fällen durch Zugabe von Cyclohexen zur Reaktionsmischung in zehnfachem Überschuß verfolgt. Cyclohexen wird durch homogene Pd-Spezies nicht oder nur sehr langsam hydriert, aber leicht durch kolloidales oder heterogenes Pd. Da wir überhaupt keine Bildung von Cyclohexan während der Hydrierung des Alkins beobachtet haben, kann man folgern, daß die [Pd(bian)]-katalysierte Hydrierungsreaktion homogen ist.<sup>[15]</sup>

Der Mechanismus dieser selektiven Hydrierung von Alkinen ist noch unklar. Die Komplexe **I** sollten als Katalysatorvorstufen angesehen werden, wobei der tatsächliche Katalysator vermutlich der [Pd(bian)(Alkin)]-Komplex **II** ist (Schema 1). Die Stabilität von **II** im Vergleich zum entsprechenden Alkenkomplex **I** ist wahrscheinlich für die beobachtete Chemoselektivität der Hydrierung wichtig. Für die meisten Alkine würde man ein hohes **II/I**-Verhältnis erwarten. Die Hydrierung könnte leicht durch Addition eines Wasserstoffmoleküls an **II** und nachfolgende Insertion/Eliminierung oder eines paarweisen Transfers von Wasserstoffatomen erfolgen. Letzteres wird durch ähnliche Hydrierungen mit der *para*-Wasserstoff-induzierten Polarisierung in der <sup>1</sup>H- und <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie während der Hydrierung erhärtet.<sup>[16]</sup> Gegenwärtig versuchen wir, den Anwendungsbereich auszuweiten und den Reaktionsmechanismus aufzuklären.

### Experimentelles

Typisches Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Alkinen: Zu 50 mL wasserfreiem THF in einem Schlenk-Rohr wurden **Ia**<sup>[11b]</sup> (25 mg, 0.04 mmol) und das Alkin (4.0 mmol) unter Stickstoff gegeben. Die Lösung wurde dann einer Wasserstoffatmosphäre von 1 bar ausgesetzt, indem zuerst mit Wasserstoff gespült wurde und man dann langsam Wasserstoff über die Oberfläche strömen ließ, während die Lösung bei 20 °C stark gerührt wurde. Die Reaktion wurde gaschromatographisch (Varian 3300; DB-5-Säule) verfolgt und abgebrochen, wenn das gesamte Alkin verbraucht war (Umsatz 99.5–100 %). Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung wurde mit GC und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Eingegangen am 24. Juni,  
veränderte Fassung am 24. August 1999 [Z13620]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3715–3717

**Stichwörter:** Alkene • Alkine • Hydrierungen • N-Liganden • Palladium

- [1] a) H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 446; b) H. Lindlar, R. Dubuis, *Org. Synth.* **1966**, 46, 89; c) O. R. Brown, P. H. Middleton, T. L. Threfall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 955; d) D. J. Hastings, A. C. Weedon, *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 1171; e) J. Rajaram,

- A. P. S. Narula, H. P. S. Chawla, S. Dev, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2315;  
 f) J.-J. Brunet, P. Caubere, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4058.  
 [2] J. Choi, N. M. Yoon, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1037.  
 [3] a) C. A. Brown, V. K. Ahuja, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 553; b) C. A. Brown, V. K. Ahuja, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2226.  
 [4] B. M. Choudary, G. Vasantha, M. Sharma, P. Bharathi, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 465.  
 [5] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2143.  
 [6] M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1147.  
 [7] P. Pelagatti, A. Venturini, A. Leporati, M. Carcelli, M. Costa, A. Bacchi, G. Pelizzi, C. Pelizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2715.  
 [8] A. Bacchi, M. Carcelli, M. Costa, P. Pelagatti, C. Pelizzi, G. Pelizzi, *Gazz. Chim. Ital.* **1994**, *124*, 429.  
 [9] E. W. Stern, P. K. Maples, *J. Catal.* **1972**, *27*, 120.  
 [10] a) R. van Belzen, H. Hoffmann, C. J. Elsevier, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1743; b) R. van Belzen, R. A. Klein, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, C. J. Elsevier, *Organometallics* **1998**, *17*, 1812; c) R. van Asselt, E. E. C. G. Gielens, R. E. Rülke, K. Vrieze, C. J. Elsevier, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 977; d) C. J. Elsevier, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185–186*, 809.  
 [11] a) R. van Asselt, C. J. Elsevier, A. L. Spek, R. Benedix, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 88; b) R. van Asselt, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1521.  
 [12] K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1604.  
 [13] R. van Asselt, C. J. Elsevier, *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, L13.  
 [14] E. N. Marvell, J. Tashiro, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3991.  
 [15] Erst als das gesamte Alkin quantitativ zum Alken und/oder Alkan reduziert worden war, zerfiel der Katalysator in einigen Fällen unter Bildung heterogener Palladium-Spezies. Nur dann wurde Cyclohexen hydriert. Der „Quecksilber-Test“ kann auf Pd-bian-Systeme nicht angewendet werden.<sup>[13]</sup>  
 [16] A. Harthun, R. Giernoth, C. J. Elsevier, J. Bargon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 2483.

## Synthese des ersten [3<sub>4</sub>]Allenophans: 1,3,10,12,19,21,28,30-Octamethyl- [3.3.3.3]paracyclophan-1,2,10,11,19,20,28,29- octaen\*\*

Stephan Thorand, Fritz Vögtle und Norbert Krause\*

Professor Armin de Meijere zum 60. Geburtstag gewidmet

Allene gehören aufgrund ihrer axialen Chiralität und ihrer hohen Reaktivität zu den interessantesten Zielmolekülen der Organischen Chemie. Zwar sind zahlreiche achirale und chirale Allene mit unterschiedlichsten Substitutionsmustern bereits synthetisiert worden,<sup>[1]</sup> doch sind einige Arten von Allenen mit ungewöhnlichen Topologien und Eigenschaften

immer noch unbekannt. Hierzu gehören oligomere cyclische Aryllallene, die eine neue Familie von Cyclophanen<sup>[2]</sup> („Allenophane“) repräsentieren und interessante Eigenschaften als chirale Liganden/Wirte für Metallionen und kleine Gastmoleküle aufweisen sollten,<sup>[3, 4]</sup> denn sie sind bei geeignetem Substitutionsmuster zugleich axial- und planar-chiral. Darüber hinaus sollten Untersuchungen der Ringspannung und des Circular dichroismus<sup>[5]</sup> Informationen über Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Elektronensystemen der aromatischen Ringe und der allenischen Brücken liefern. Bei den wenigen bisher beschriebenen Allenophanen handelt es sich um Ansa(Henkel)-Verbindungen, also Cyclophane mit nur einer einfach überbrückten Areneinheit<sup>[6]</sup> oder um Makrocyclen mit nur einer allenischen Brücke.<sup>[7]</sup> Wir berichten hier über die erste Synthese eines „echten“ Allenophans mit mehreren aromatischen Ringen und allenischen Brücken, nämlich des [3<sub>4</sub>]Allenophans 1,3,10,12,19,21,28,30-Octamethyl[3.3.3.3]paracyclophan-1,2,10,11,19,20,28,29-octaen **1**. Dieser Kohlenwasserstoff existiert in Form von vier Diastereomeren mit unterschiedlichen Topologien (Abbildung 1),<sup>[8]</sup>

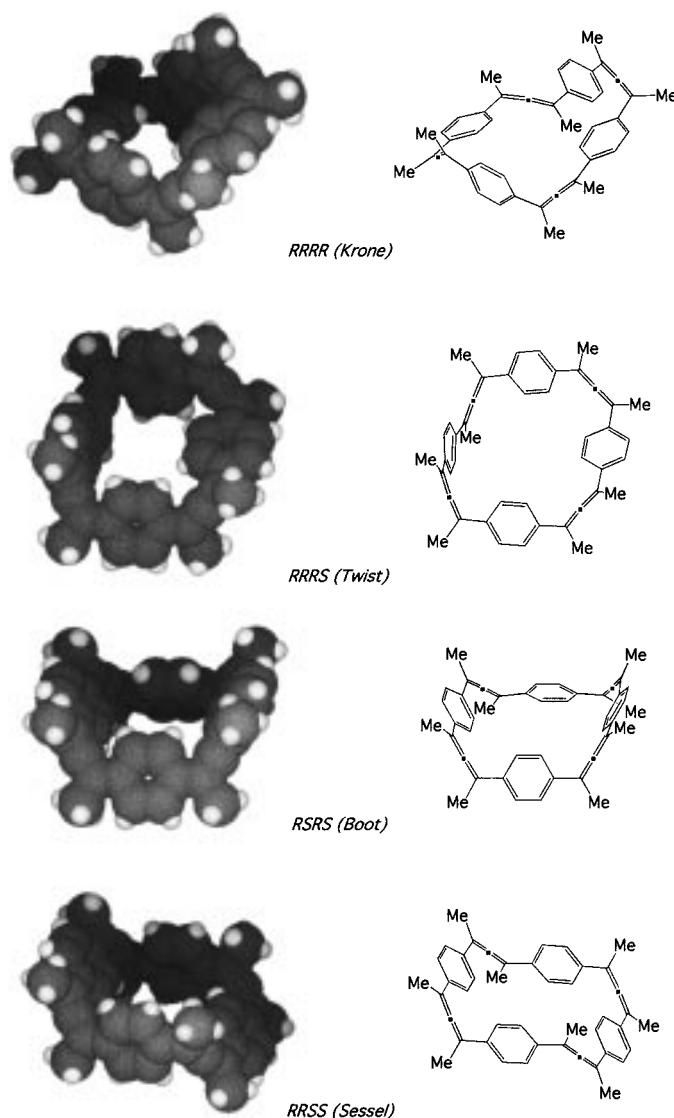


Abbildung 1. Diastereomere des Allenophans **1**.

[\*] Prof. Dr. N. Krause,<sup>[+]</sup> Dr. S. Thorand, Prof. Dr. F. Vögtle  
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
 D-53121 Bonn

[+] Neue Adresse:  
 Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität  
 D-44221 Dortmund  
 Fax: (+49) 231-755-3884  
 E-Mail: nkrause@pop.uni-dortmund.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Kr 921/8-1) gefördert. Wir danken Prof. Dr. B. Hess und Dipl.-Math. J. Röder (Universität Erlangen-Nürnberg) für theoretische Rechnungen und ihre Hilfe bei der Anfertigung von Abbildung 1.