

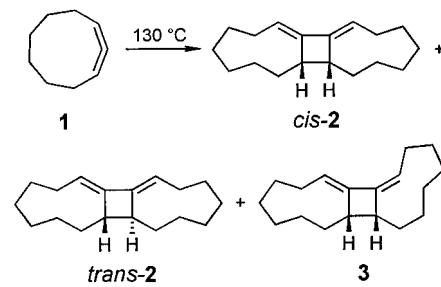
11351 Reflexe); Reflex-Parameter-Verhältnis 12.94; max./min. Restelektronendichte $+0.585/-0.508 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$. Die Wasserstoffatome H2A, H2B und H9 wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden und isotrop verfeinert, wobei die thermischen Auslenkungsparameter auf 120% der U_{eq} -Werte der entsprechenden C-Atome gesetzt wurden. Eine CF_3 -Gruppe des Gegenions ist rotationsfehlgeordnet; es wurden zwei unabhängige Positionen gefunden (Besetzung 80:20) und anisotrop mit Restraints auf die U_{ij} -Komponenten und auf die anisotropen Auslenkungsparameter in Richtung der Bindungen verfeinert. **13a**: Kristalle aus CH_2Cl_2 , $\text{C}_{60}\text{H}_{61}\text{BClF}_{27}\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$ ($M_r = 1536.36$); Kristallabmessungen $0.21 \times 0.19 \times 0.15 \text{ mm}^3$; monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 18.882(3)$, $b = 15.579(1)$, $c = 22.468(3) \text{ \AA}$, $\beta = 91.40(2)^\circ$, $Z = 4$, $V = 6607(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.544 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 173(2) \text{ K}$; $\theta = 50.06^\circ$; 62685 gemessene Reflexe, davon 11647 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0701$), 7096 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); IPDS (Stoe), $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator; Strukturlösung und Verfeinerung wie für **10**; $R_1 = 0.0470$, $wR_2 = 0.1121$ (für 7096 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.0825$, $wR_2 = 0.1270$ (für 11647 Daten); Reflex-Parameter-Verhältnis 11.92; max./min. Restelektronendichte $+0.633/-1.108 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$. Eine CF_3 -Gruppe des Trifluoracetatliganden ist rotationsfehlgeordnet (Besetzung 78:22) und wurde anisotrop mit Restraints auf die U_{ij} -Komponenten verfeinert. Ferner sind drei CF_3 -Substituenten des $\text{B}(\text{Ar}_1)_4$ -Gegenions rotationsfehlgeordnet und wurden auf gleiche Weise verfeinert (Besetzungsfaktoren: 66:36 (F4-F6), 78:22 (F7-F9) und 56:44 (F22-F24)). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-142920 (**10**) und -142921 (**13a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [7] C. Grünwald, O. Gevert, J. Wolf, P. González-Herrero, H. Werner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1960–1962.
- [8] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110; b) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858–9859.
- [9] Cambridge Structural Database, October, **1999** Release; F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, *8*, 31–37.
- [10] P. González-Herrero, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] F. Friebolin, *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [12] a) W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 167–190; b) H. P. Kim, R. J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 51–111; c) H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, **1988**; d) A. Mayr, H. Hoffmeister, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 227–324; e) L. J. Baker, G. R. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, S. D. Woodgate, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 247–259, zit. Lit.
- [13] A. Dobson, D. S. Moore, S. D. Robinson, M. B. Hursthouse, L. New, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1119–1130.
- [14] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**.

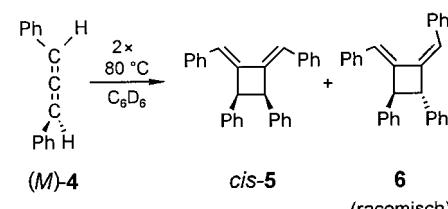
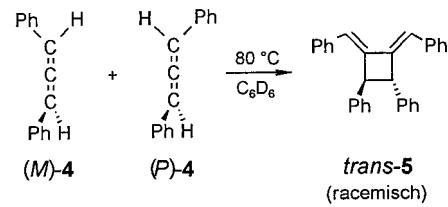
Die Dimerisierung chiraler Allene: Enantiomeren- und Homomerenpaare liefern unterschiedliche Diastereomere**

Manfred Christl,* Stefan Groetsch und Kurt Günther

Cyclonona-1,2-dien **1** ist bei Raumtemperatur nahezu unbegrenzt haltbar. Seine bei 130°C eintretende Dimerisierung liefert im Falle des racemischen Gemisches die 1,2-Bis(methylen)cyclobutan-Derivate *cis*-**2**, *trans*-**2** und **3** im Verhältnis 5:10:1, wohingegen ein fast reines Enantiomer weit überwiegend *cis*-**2** gibt.^[1] Dies erlaubt die Interpretation, dass die Vereinigung eines Homomerenpaares des racemischen **1** zu *cis*-**2** führt und die eines Enantiomerenpaares bevorzugt zu *trans*-**2** und daneben zu **3**.



1,3-Diphenylallen **4** war als zweites Beispiel für die Dimerisierung chiraler nichtracemischer Allene studiert worden. Beim Einsatz eines Präparates mit 35% optischer Reinheit war zwar der Drehwert auf null zurückgegangen, jedoch war die Produktverteilung (*cis*-**5**, *trans*-**5**, **6**) die gleiche

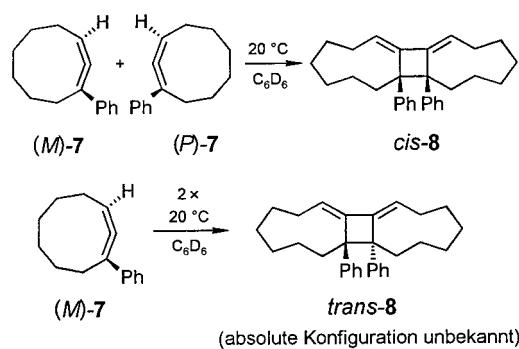


[*] Prof. Dr. M. Christl, Dipl.-Chem. S. Groetsch
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-8884606
E-mail: christl@chemie.uni-wuerzburg.de
Dr. K. Günther
INFRACOR GmbH, Analytisch Technische Services
Postfach 1345, 63403 Hanau (Deutschland)

[**] Cycloallene, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der CHEMETALL GmbH gefördert. – 13. Mitteilung: M. Christl, S. Groetsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1871–1874.

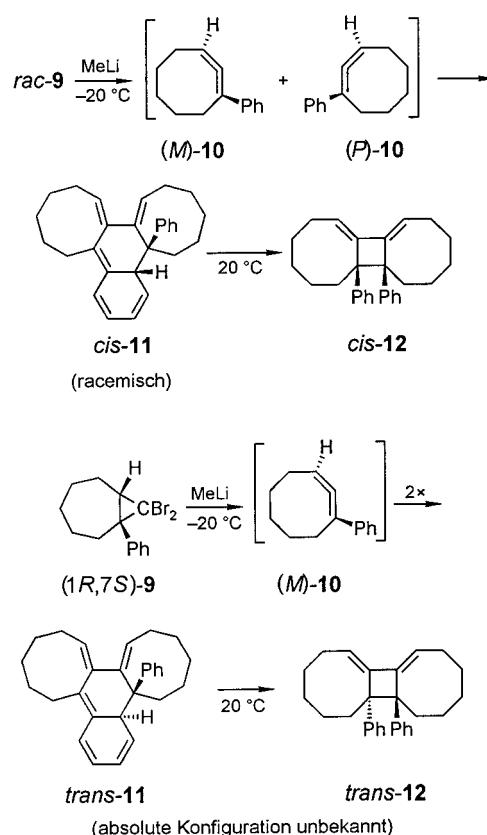
wie bei der Dimerisierung von racemischem **4**.^[2] Wir vermuteten nun, dass der Enantiomerenüberschuss zur Beobachtung einer Abweichung vom Verhalten des racemischen **4** zu klein gewesen sein könnte, und wiederholten die Experimente. Fünftägiges Erhitzen von racemischem **4** in C₆D₆ auf 80 °C führte bei 93% Umsatz zu *cis*-**5**, *trans*-**5** und **6** im Verhältnis 44:28:28. Die durch HPLC an Chiralcel OD^[3] erhaltenen reinen Enantiomere von **4** dimerisierten dagegen unter Bildung von viel *cis*-**5** und **6** sowie wenig *trans*-**5** (*cis*-**5**:*trans*-**5**:**6** = 46:4:50). Daraus schließen wir, dass bei racemischem **4** Enantiomerenpaare bevorzugt *trans*-**5** bilden, Homomerenpaare dagegen *cis*-**5** oder **6**.

Kürzlich haben wir über die Dimerisierung von racemischem 1-Phenylcyclonona-1,2-dien **7** berichtet, die schon bei 20 °C erfolgt und *cis*- und *trans*-**8** liefert.^[4] In CDCl_3 waren *cis*-**8** und *trans*-**8** im Verhältnis von ca. 1:2 entstanden; in C_6D_6 ergab sich jetzt das Verhältnis recht genau zu 50:50. Durch



HPLC an Chiralcel OD mit Hexan ließ sich das racemische Gemisch glatt in die Enantiomere **7** auftrennen. Deren Dimerisierung in C₆D₆ (mehrere Wochen bei 20°C) führte bevorzugt zu *trans*-**8** (*cis*-**8**:*trans*-**8** = 8:92). Somit kann gefolgert werden, dass in racemischem **7** (*rac*-**7**) Enantiomerenpaare hoch selektiv *cis*-**8** bilden, Homomerenpaare aber *trans*-**8**, wobei sich die Geschwindigkeitskonstanten wie 2:1 verhalten. Gegenüber der Situation bei **1** ist der sterische Verlauf umgekehrt, denn die *meso*-Form (*cis*-**2** bzw. *cis*-**8**) entsteht dort aus Homomeren- und hier aus Enantiomerenpaaren. Die optische Aktivität der aus (+)-**7** und (-)-**7** hervorgegangenen Produkte *trans*-**8** spricht gegen racemische Gemische.^[5]

Obiges Ergebnis mit **7** machte uns neugierig auf 1-Phenylcycloocta-1,2-dien **10**. Vor einiger Zeit hatten wir dieses Cycloallen in Form des racemischen Gemisches (*rac*-**10**) hergestellt und das ungewöhnliche Dimer *cis*-**11** erhalten, das wohl im Rahmen eines Sackgassen-Gleichgewichts aus dem intermediären Diradikal **21** entsteht und bei 20 °C langsam in *cis*-**12** übergeht, das auch ungewöhnlich ist, weil dieses Produkt bisher das einzige *cis*-Dimer eines Cycloallens mit acht oder weniger Ringgliedern ist.^[6] Da **10** wegen der raschen Dimerisierung selbst bei –40 °C nicht beobachtbar ist,^[6] konnte nur die Vorstufe **9** in Form reiner Enantiomere zum Einsatz kommen. Durch HPLC an Chiralpak AD mit Hexan wurden die Enantiomere aus racemischem **9** (*rac*-**9**) gewonnen. Zwar können optisch aktive Präparate von **4** und **1** via nichtracemisches *trans*-2,3-Diphenylcyclopropyliden^[7] bzw. aus nichtracemischem 9,9-Dibrom-*trans*-bicyclo[6.1.0]-

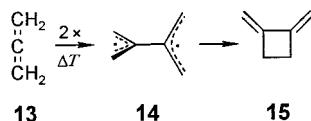


nonan^[8] durch Doering-Moore-Skattebøl-Reaktion erhalten werden, doch war der sterische Verlauf der Umwandlung von (1*R*,7*S*)- und (1*S*,7*R*)-**9** in **10** wegen des Fehlens der C_2 -Symmetrie in diesen Substraten unklar. Die quantenchemische Analyse der Umlagerung von Cyclopropyliden zu Allenen weist auf einen recht komplexen Prozess hin.^[9]

Tatsächlich fanden wir nach der Umsetzung der einzelnen Enantiomere **9** mit Methylolithium in Diethylether bestenfalls sehr wenig *cis*-**11** und *cis*-**12** (Nachweisgrenze 6%). Das einzige identifizierte Produkt war *trans*-**12**, das wir bereits beim Erhitzen von *cis*-**12** auf 160 °C beobachtet hatten.^[6] Eine kurze Zeit nach Ausführung der Versuche war eine weitere Verbindung durch ¹H-NMR-Spektroskopie nachweisbar, die aber innerhalb eines Tages bei Raumtemperatur vollständig in *trans*-**12** überging. Aufgrund der Analogie der Daten zu denen von *cis*-**11** ordnen wir ihr die Struktur *trans*-**11** zu. Der optischen Aktivität sowie der HPLC-Analyse an Chiralpak AD mit Isohexan zufolge sind beide *trans*-**12**-Präparate nichtracemisch.

Somit belegen diese Versuche hoch selektive Reaktionen von $(1R,7S)$ - und $(1S,7R)$ -**9** zu jeweils einem Enantiomer **10** (vermutlich entsteht (M) -**10** aus $(1R,7S)$ -**9**). Indem die Enantiomere **10** die Dimere *trans*-**12** liefern, legen sie anders als das racemische Gemisch ein für Kleinring-Cycloallene normales Verhalten an den Tag. Die genaue Analyse des aus *rac*-**9** entstandenen Rohprodukts deutete auf die Bildung einer kleinen Menge an *trans*-**12**: (cis) -**11** + (cis) -**12**):*trans*-**12** = 95:5. Damit bietet *rac*-**10** ein bemerkenswertes Beispiel für molekulare Erkennung mit beachtlicher Selektivität, da sich Enantiomerenpaare 38-mal so schnell vereinigen wie Homomerenpaare.

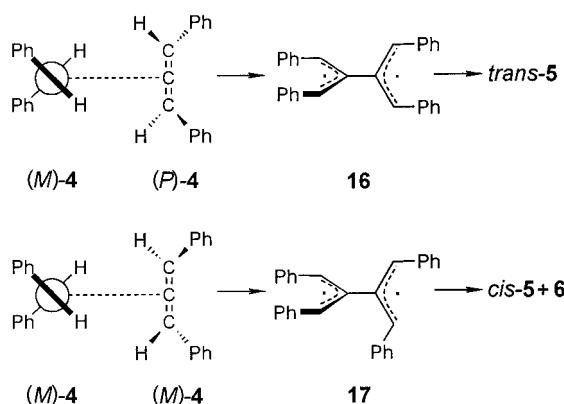
Zur Erklärung dieser Phänomene sei zunächst die Energetik der Dimerisierung des unsubstituierten Allens **13** betrachtet. Roth und Schaffers^[10] bestimmten ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger mit hoher Präzision zu 26.9 kcal mol⁻¹ bzw. 25.9 cal mol⁻¹ K⁻¹ und ermittelten, dass die Zwischenstufe, das Tetramethylenethan-Diradikal **14**, ca. 32 und ca. 8 kcal mol⁻¹ stabiler ist als der



von zwei **13**-Molekülen herführende bzw. der zu 1,2-Bis(methylen)cyclobutan **15**, dem Endprodukt, hinführende Übergangszustand. Quantenchemische Rechnungen schreiben **14** im Singulettzustand die Konformation mit senkrecht aufeinander stehenden Allyl-Einheiten zu.^[11]

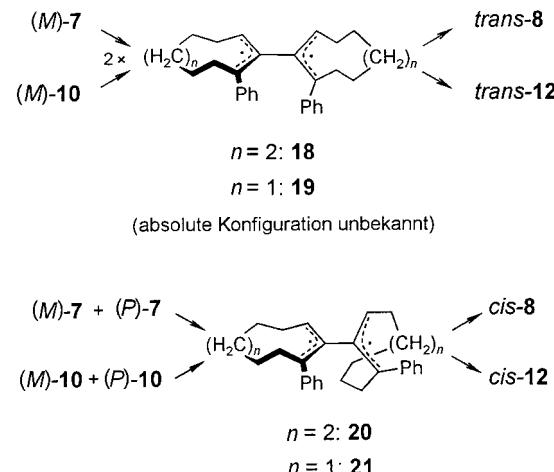
Derartige Diradikale haben wir bereits als Intermediate der Dimerisierung von **rac-7** und **rac-10** vorgeschlagen, wobei die Ringschlüsse als Least-motion-Prozesse ablaufen sollten, was einer Konrotation entspricht.^[4, 6] Dementsprechend muss angenommen werden, dass stereoisomere Diradikal-Intermediate selektiv aus Enantiomeren- bzw. Homomerenpaaren resultieren und in die Produkte übergehen, ohne in starkem Ausmaß zu isomerisieren.

Als Zwischenstufe auf dem Weg zu **trans-5** kommt dann nur das Diradikal **16** in Frage, das aus (*M*)-**4** und (*P*)-**4** durch Annäherung mit ihren sterisch freien Seiten in gekreuzter Anordnung entlang ihrer C_2 -Achsen resultieren sollte. Im Übergangszustand kommt es dann zu gleichartigen Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen einer Allen-Einheit und den Phenylgruppen der anderen mit der Konsequenz, dass die Phenylgruppen von der jeweils anderen Molekülhälfte in **16** möglichst weit entfernt sind.



Vorstufe für **cis-5** und **6** müsste das Diradikal **17** sein. Im zugehörigen Übergangszustand aus zwei **4**-Homomeren kommen sich die Wasserstoffatome der Allen-Einheiten paarweise sehr nahe. Die räumliche Beengung führt zum Ausweichen eines Wasserstoffatoms und so entsteht eine Allylradikal-Einheit in der *E,Z*-Konfiguration. Im Hinblick auf die Bildung aus **4** und den Übergang in **5** und **6** sind die Diradikale **16** und **17** sowie ihre vier Diastereomere bereits früher ausführlich, aber ohne eindeutige Schlussfolgerung diskutiert worden.^[2, 12]

Übergangszustände aus zwei Allen-Einheiten in gekreuzter Anordnung sollten auch für die Dimerisierungen von **7** und **10** zutreffen, jedoch sind dort wegen der Vielfalt der Möglichkeiten und der sterischen Wechselwirkungen – auch nicht direkt an die Allen-Einheit gebundene Methylengruppen können die Annäherung des anderen Moleküls behindern – die Verhältnisse schwer überschaubar. Innerhalb des genannten mechanistischen Konzepts steht aber fest, dass aus Homomerenpaaren **7** und **10** die Diradikale **18** bzw. **19** resultieren und daraus *trans*-**8** bzw. *trans*-**12**, aus Enantiomerenpaaren **7** und **10** aber die Diradikale **20** bzw. **21** und daraus



cis-8 bzw. **cis-12**. Die nichtracemische Natur der *trans*-Produkte deutet auf eine beachtliche konformative Stabilität von **18** und **19** hin, und die geringen Anteile an **cis-8** bzw. **cis-12** schreiben **18** und **19** auch eine relativ hohe konfigurative Stabilität zu, d.h., nur geringe Anteile isomerisieren zu **20** bzw. **21**.

Eingegangen am 14. März 2000 [Z14847]

- [1] W. R. Moore, R. D. Bach, T. M. Ozretich, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5918–5919.
 - [2] E. V. Dehmlow, G. C. Ezimora, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1265–1270.
 - [3] W. R. Roth, T. Bastigkeit, *Liebigs Ann.* **1996**, 2171–2183; das jeweils andere Enantiomer lag zu <1% vor.
 - [4] M. Christl, D. Moigno, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Liebigs Ann.* **1997**, 1791–1796.
 - [5] (+)-7 → (+)-8: $[\alpha]_D^{20} = +97^\circ$ ($c = 2.02$ in CH_2Cl_2); (-)-7 → (-)-8: $[\alpha]_D^{20} = -10^\circ$ ($c = 1.81$ in CH_2Cl_2 , jeweils ungereinigte Probe); die ee -Werte nach der HPLC-Analyse mit Chiralcel OJ mit Isohexan betragen ≥90%.
 - [6] M. Christl, M. Rudolph, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2931–2934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2730–2732.
 - [7] J. M. Walbrick, J. W. Wilson, Jr., W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2895–2901.
 - [8] A. C. Cope, W. R. Moore, R. D. Bach, H. J. S. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1243–1247.
 - [9] H. F. Bettinger, P. R. Schreiner, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16147–16154; H. F. Bettinger, P. von R. Schleyer, P. R. Schreiner, H. F. Schaefer III, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 9267–9275.
 - [10] T. Schaffers, Dissertation, Universität Bochum, **1992**.
 - [11] P. Nachtigall, K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 270–271.
 - [12] A. J. Brattesani, E. Maverick, O. J. Muscio, Jr., T. L. Jacobs, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7346–7349.