

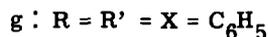
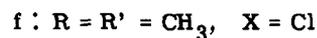
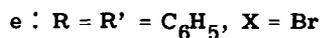
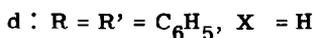
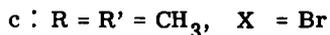
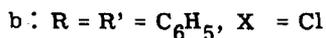
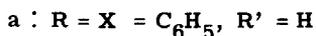
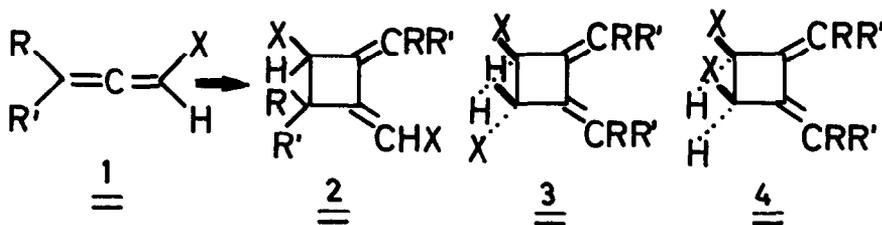
EIN BEITRAG ZUR STEREOCHEMIE DER ALLEN-DIMERISIERUNG. <sup>1)</sup>

Eckehard V. Dehmlow

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Germany

(Received in Germany 5 September 1969; received in UK for publication 17 September 1969)

Soeben erscheinende Arbeiten über Allendimerisierungen <sup>2-4)</sup> veranlassen die Veröffentlichung eigener Ergebnisse. Allene dimerisieren zu 1.2-Bis-methylencyclobutanen der Typen 2 und 3 bzw. 4. Dabei erscheint das im Allen stärker substituierte oder konjugierte C-Atom bevorzugt exocyclisch <sup>5)</sup>. Lässt man die ausserdem mögliche Isomerie an den Doppelbindungen <sup>2, 3)</sup> ausser Betracht, so wird nach Literaturangaben neben 2 jeweils entweder ein 3 oder ein 4 stereospezifisch gebildet. Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln <sup>6)</sup> sollte die Dimerenbildung zweistufig erfolgen, jedoch sind in letzter Zeit Argumente für Synchronadditionen bei Allenen <sup>4, 7)</sup> (wie auch bei Heterocumulenen) vorgebracht worden.



Tribromallen <sup>8)</sup>, 1.1-Dimethyl-3-bromallen <sup>9)</sup>, Trimethylallen <sup>10)</sup> und 1.3-Dimethylallen <sup>10)</sup> liefern Dimere mit der thermodynamisch stabileren trans-Anordnung der Substituenten am Vierring (3). Dagegen fanden wir beim 1.3-Diphenylallen-Dimeren die cis-Struktur 4a <sup>11)</sup>,

was von anderer Seite bestätigt werden konnte <sup>12)</sup>. Landor ordnete dem 1.1-Diphenyl-3-chlorallen-Dimeren auf Grund des Dipolmomentes von 2,81 D die cis-Formel 4b zu. Weitere Zuordnungen sind wenig sicher <sup>2, 14, 15)</sup>.

Für eine cis-Dichlorverbindung vom Typ 4 errechnen wir unter Verwendung von Cl-C-C-Winkeln von  $113^\circ$ , H-C-Cl-Winkeln von  $114^\circ$  und einem C-Cl-Partialmoment von 1,9 D <sup>16)</sup> in Benzollösung  $\mu = 3,50$  D <sup>17)</sup>. Der Wert der entsprechenden trans-Verbindung 3 ist 1,44 D <sup>17)</sup>. Diese Werte gelten unter der Voraussetzung eines ebenen Vierringes und eines Dipolmomentes von Null für den Rest des Moleküls. Für 3c mit durch Abbau gesicherter trans-Struktur <sup>9)</sup> finden wir 0,54 D. Die Abweichung durch Faltung des Moleküls und/oder nicht vernachlässigbares Dipolmoment des Kohlenwasserstoffs ist also beträchtlich. Erneute Messung des Dipolmomentes des 1b-Dimeren ergibt in unseren Händen nur 2,16 D. Reduktion dieser Verbindung mit  $\text{LiAlH}_4$  in THF liefert den chlorfreien Grundkörper 3d <sup>18)</sup>, der ein Dipolmoment von 0,72 D hat. Vektoraddition <sup>17)</sup> mit den oben angegebenen berechneten Werten erbringt für die cis-Verbindung 4b bei gleichsinniger Polarisierung (wahrscheinlicher) 3,89 D, bei gegensinniger Polarisierung der Vektoren 3,23 D. Die Summation für den trans-Fall 3b führt zu 2,16 D (wahrscheinlichere Polarisierung) bzw. 0,72 D. Die exakte Übereinstimmung des für 3b berechneten mit dem gefundenen Wert ist offenbar zufällig, denn das stark substituierte Molekül wird kaum eben sein. Bei der entsprechenden Dibromverbindung <sup>19)</sup> 3e oder 4e findet man denn auch - trotz tabellenmässig gleicher C-Cl- und C-Br-Momente -  $\mu = 2,86$  D. Auch dieser Wert liegt jedoch dem für 3e berechneten Moment näher als dem für 4e.

Ozonabbau des 1b-Dimeren liefert racem.-2.3-Dichlorbernsteinsäure. Obwohl auch dieser Befund für die trans-Formulierung 3b spricht, kann die Möglichkeit einer Umlagerung beim Abbau <sup>14, 3)</sup> nicht ausgeschlossen werden. Wir haben daher die trans-Stereochemie von 3b und 3e durch Synthese dieser Verbindungen aus 3d mit N-Chlor- bzw. Bromsuccinimid weiter untermauert. Die stufenweise radikalische Einführung zweier geräumiger Substituenten wird mit Sicherheit trans-ständig erfolgen.

Die Suche nach weiteren, eventuell in geringer Gleichgewichtskonzentration gebildeten Iso-

meren bei den Halogenallen-Dimerisierungen (1b, 1e und 1f) war erfolglos. Gaschromatographisch findet man bei 1f in Übereinstimmung mit der Literatur <sup>14)</sup> nebeneinander 55 % 2f und 45 % des Dimeren, dem wir nach dem Vorangegangenen Formel 3f zuschreiben. Die Verhältnisse 2b/3b und 2e/3e lagen bei etwa 5 : 4. Es war weiterhin nicht möglich, ein thermisches Gleichgewicht zwischen 2b (oder 2e) und 3b (oder 3e) bzw. weiteren Isomeren einzustellen. Die in verschiedenen Lösungsmitteln erwärmten reinen Isomeren zeigten bis ca. 120° keine Veränderung, danach trat Zersetzung ein. Vom unsubstituierten Grundkörper ist die entsprechende (entartete) Umlagerung gut untersucht <sup>20)</sup>, aber bereits bei den 1.1-Dimethylallen-Dimeren tritt sie nicht mehr auf <sup>21)</sup>.

Erste Versuche zeigen, dass 1.3-Dimethyl- und 1.1.3-Trimethylallen im Gegensatz zu früheren Annahmen <sup>10)</sup> sehr komplexe Dimerengemische liefern, in denen vermutlich ausser den Typen 2, 3 und 4 auch Umlagerungsprodukte (vgl. <sup>21)</sup>) vorkommen. Diese und andere Allen-dimerisierungen werden gegenwärtig in unserem Arbeitskreis eingehender untersucht. Dass die Dimerisierung halogenfreier Allene durchaus nicht stereospezifisch zu verlaufen braucht, zeigen die Beobachtungen <sup>22)</sup>, dass 1a neben 4a eine etwa gleich grosse Menge 3a bildet, und dass aus 1g zwei neue Dimere 3g und 4g im Verhältnis 84 : 16 entstehen. Optisch aktives 1a dimerisiert zu meso-4a und racem-3a <sup>22)</sup>.

Die eingehender untersuchten Allen-Dimerisierungen scheinen also dasjenige Produkt in überwiegender Masse zu liefern, bei dem sich die Substituenten am Vierring in der thermodynamisch stabilsten Lage befinden.

Die Förderung dieser Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft wird dankend anerkannt. -

- 1) Vorgetragen a. d. westdeutschen Chemiedozententagung, Karlsruhe 23. 6. 1969
- 2) O. J. Muscio jr. und T. L. Jacobs, *Tetrahedron Letters* 1969. 2867
- 3) Privatmitt. Prof. Jacobs; T. L. Jacobs, J. R. McClenon und O. J. Muscio jr. *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck
- 4) A. Roedig, *Angew. Chem.* 81. 157 (1969)
- 5) Übersicht: D. R. Taylor, *Chem. Rev.* 67. 317 (1967)
- 6) R. Hoffmann und R. B. Woodward, *Acc. Chem. Res.* 1. 8 (1968)
- 7) E. F. Kiefer und M. Y. Okamura, *J. Amer. Chem. Soc.* 90. 4187 (1968)
- 8) A. Roedig und N. Detzer, *Liebigs Ann.* 710. 1 (1967)
- 9) T. L. Jacobs und W. L. Petty, *J. Organ. Chem.* 28. 1360 (1963)
- 10) S. Lebedew und B. Mereshkowski, *J. Russ. Phys.-Chem. Ges.* 45. 1249 (1913), *C.* 1914. I 1409, *C. A.* 8. 320 (1914)
- 11) E. V. Dehmlow, *Chem. Ber.* 100. 3260 (1967)
- 12) H. A. Staab und H. -A. Kurmeier, *ibid.* 101. 2697 (1968)
- 13) P. D. Landor und S. R. Landor, *J. Chem. Soc.* 1963. 2707
- 14) M. Bertrand, H. Reggio und G. Leandri, *C. R. Acad. Sci.* 259. 827 (1964)
- 15) A. Roedig und N. Detzer, *Angew. Chem.* 80. 482 (1968)
- 16) J. W. Smith, *Electric Dipole Moments*, Butterworths Scientific Publ., London 1955
- 17) cis: Winkel der C-Cl-Vektoren gegeneinander  $46^\circ$ . Winkel  $\varphi$  der Ebene der beiden C-Cl-Bindungen gegen Vierringebene:  

$$\sin \frac{\varphi}{2} = \sqrt{(\sin \frac{23}{2})^2 + (\sin \frac{113}{2})^2} . \varphi = 118^\circ 2'$$
 trans: Resultierender Vektor in Ebene des Vierrings. Winkel  $\varphi$  der beiden C-Cl-Vektoren:  $\sin \frac{\varphi}{2} = \sqrt{(\sin \frac{114}{2})^2 + (\sin \frac{46}{2})^2} . \varphi = 135^\circ 24'$
- 18) K. B. Alberman und F. B. Kipping, *J. Chem. Soc.* 1951. 779
- 19) P. Martinet und H. Doupeux, *C. R. Acad. Sci.* 261. 2498 (1965)
- 20) J. J. Gajewski und C. N. Shih, *J. Amer. Chem. Soc.* 89. 4532 (1967); W. v. E. Doering und W. R. Dolbier jr. *ibid.* 4534
- 21) E. F. Kiefer und C. H. Tanna, *J. Amer. Chem. Soc.* 91. 4478 (1969); 22) unveröffentl.