

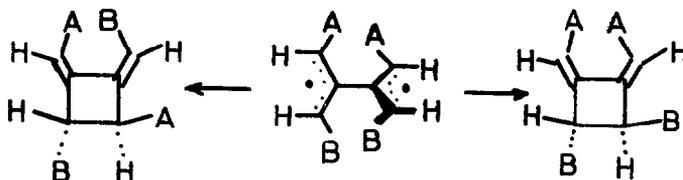
ÜBER DIE DIMERISIERUNG VON S-(+)-1.3-DIPHENYLALLEN UND TRIPHENYLALLEN.

Eckehard V. Dehmlow und Gordian C. Ezimora.

Organisch-chemisches Institut, Technische Universität, 1 Berlin 12, Germany

(Received in Germany 15 February 1972; received in UK for publication 21 February 1972)

Die thermische Dimerisierung von Allenen <sup>1)</sup> scheint nach übereinstimmender Auffassung vieler Autoren <sup>2-5)</sup> zweistufig über ein Singlett-Bisallyl-Biradikal mit senkrecht aufeinander stehenden, radikalischen Molekülhälften zu verlaufen. Sterisch anspruchsvolle Reste müssen in diesem Biradikal jeweils nach innen gerichtet sein <sup>2)</sup> oder bevorzugen diese Stellung zumindestens häufig. Die bei anschließender Drehung um die zentrale Bindung und conrotierender Bewegung der Reste entstehenden 1.2-Bismethylencyclobutane tragen die Reste in 3- und 4-Position in trans-Stellung und an den exocyclischen Doppelbindungen nach innen <sup>6,7)</sup>; Es sind dies die in vielen Fällen experimentell als Hauptprodukt beobachteten Isomeren.



Optisch aktive Allene versprechen zusätzliche Auskünfte über den Reaktionsmechanismus. So konnte Moore zeigen <sup>4)</sup>, daß aktives Cyclononadien-(1.2) bevorzugt zu einem meso-Dimeren wird, das aus der (±) - Verbindung nur zu ca. 1/3 gebildet wird. Es erschien interessant zu prüfen, ob bei der besseren Stabilisierung des intermediären Biradikals durch Phenylreste ähnliche Stereoselektivitäten zu beobachten wären.

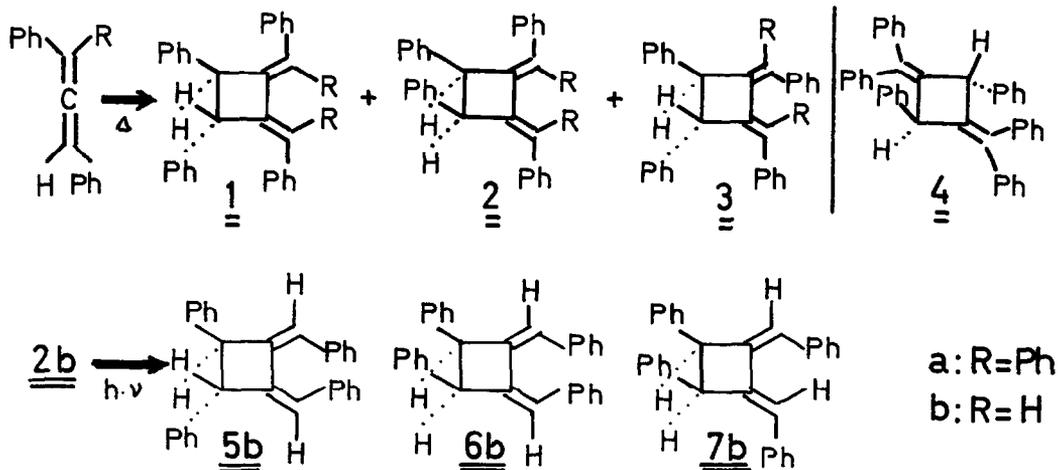
Die Dimerisierung von Triphenylallen in der Schmelze bei 220° im Vakuum lieferte ein 84 : 16 - Gemisch der Dimeren 1a und 2a. Die Zuordnung der Strukturen erfolgte auf Grund der Lage der benzyllischen Protonen im NMR-Spektrum. Es ist bekannt <sup>8)</sup>, daß Protonen neben cis-ständigen Phenylresten um 0,2 - 0,85ppm

niedriger liegen als neben trans-ständigen. - Zu Vergleichszwecken wurde 1.3-Bis-[diphenylmethylen]-trans-2.4-diphenylcyclobutan ( 4 )<sup>9)</sup> durch Umsetzung von  $\alpha$ -Truxillsäureester mit Lithiumphenyl und anschließende Dehydratisierung mit Pyridin/Thionylchlorid hergestellt. Das rohe Dimerisierungsgemisch enthielt keine Spur des möglichen Kopf-Schwanz-Dimeren 4 . Weder 4 noch 1a oder 2a ließen sich thermisch ineinander umlagern. Wir<sup>10)</sup> und andere<sup>11)</sup> hatten ursprünglich geglaubt, bei der Dimerisierung von 1.3-Diphenylallen entstünde nur ein Dimeres ( 2b ) neben viel Polymeren. Die exo-Stellung der Phenylgruppen dieser leicht kristallisierenden Substanz wurde als selbstverständlich angenommen, mußte aber nach den Ergebnissen von Jacobs<sup>2)</sup> überprüft werden. Es stellte sich nun heraus, daß die Polymerenbildung durch Arbeiten in verdünnter Lösung zurückgedrängt werden kann. Sorgfältige mehrfache säulen- und dünnschichtchromatographische Reinigung liefert neben dem schon bekannten thermischen Dimeren (Schmp.197°) etwa gleiche Mengen zweier weiterer Dimeren vom Schmp.81,5° und 164°. Die Stellung der Phenylgruppen am Ring der Verbindung Schmp.197° ist durch Abbau als cis bewiesen. Vergleich der Lagen der benzyllischen H-Signale mit denen von 1a und 1b zeigt, daß die Phenylgruppen der Verbindungen Schmp.81,5° und 164° trans-ständig sind. Darüberhinaus erkennt man, daß die Verbindung Schmp. 164° asymmetrisch gebaut ist, bei ihr muß ein Phenyl an den exocyclischen Doppelbindungen nach innen stehen. Da dieses gegen die Ebene der Doppelbindungen angekantet sein muß, werden beide olefinischen Protonen zu höheren Feldern verschoben und kommen aus dem Aromatenmultipllett heraus. (vgl. die Tabelle). Da dies bei den anderen beiden Verbindungen nicht der Fall ist, kann man für sie exo-Stellung der Phenyle an den Doppelbindungen annehmen. Streng bewiesen wird diese Zuordnung jedoch erst durch die Herstellung der noch fehlenden restlichen Isomeren: Photochemische Bestrahlung des Körpers Schmp. 197° in Äther ( 4-6 Stunden, Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W, Jenaer Glasfilter ) ergibt nach gleichfalls aufwendiger Trennung die erwünschten Substanzen. Die NMR-Spektren aller sechs Isomeren ( vgl. Tabelle ) machen nun die Zuordnung ganz sicher : Bei der thermischen Reaktion entstehen 1b, 2b und 3b. Im Roh-

produkt sind 5b bis 7b. NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar. Auch hier konnte eine thermische Umlagerung der thermischen Dimeren untereinander nicht beobachtet werden. Vielmehr trat beim langen Erwärmen Verharzung ein.

Verbindung	Schmp.	NMR ( $\tau$ -Werte in $\text{CCl}_4$ )		UV ( $\mu$ [ $\epsilon \cdot 1000$ , in Äther ] )
		benzyl.H	olefin.H	
<u>1a</u>	177°	5,87	--	356[18,2],261[30,7]
<u>2a</u>	250°	5,05	--	356[17,7],245[25,5],233[27,6]
<u>1b</u>	81,5°	5,66	+) )	sh363,5[14,7],345,5[21,4],330 [18,6],246[20,5]
<u>2b</u> <sup>10)</sup>	197°	4,97	+) )	365,5[33,5],346,5[45,4],332[35]
<u>3b</u>	164°	6,01dd	5,65dd 3,80d 3,15d	328[11,4],250[32,3],sh216[25,6]
<u>4</u>	231-32°	4,55	--	---
<u>5b</u>	158°	5,34	3,74	328[10,5], 247 [33,9]
<u>6b</u>	148°	4,71	+++)	347[6,7],295[9,7],214[69,5]
<u>7b</u>	111°	5,33m(2H)	3,95m(1H) <sup>+) )</sup>	340[18,1],236/244[25,0,breit]

+ ) Dieses H geht im Aromatenmultipllett unter. +++ ) Aromatenmultipllett bis 3,4 $\tau$ .

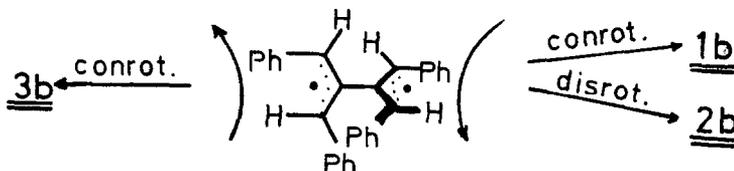


Optisch aktives 1,3-Diphenylallene (  $[\alpha_D^{21}] = +360^\circ$ ,  $c = 7,82 \text{ mg}/100 \text{ ml Hexan}$  ) wurde nach W.M.Jones über das entsprechende Nitrosocarbaminat hergestellt <sup>12)</sup>. Die maximale beschriebene Drehung ist  $1020^\circ$ . Eine präparativ einfachere Darstellung des optisch aktiven Materials durch stereoselektive Umsetzung mit

Pinylboran<sup>13)</sup> erbrachte in unseren Händen nur  $[\alpha_D]$ -Werte von wenigen Grad.

Die Dimerisierung dieses S-(+)-Diphenylallens verlief genauso schnell wie die Abnahme der optischen Drehung. Innerhalb der Meßgenauigkeit war bei der NMR-spektroskopisch verfolgten Reaktion kein Unterschied in der Dimerisierungsgeschwindigkeit von racem. und aktivem Allen feststellbar. Die Zusammensetzung des Isomergemisches war ebenfalls in beiden Fällen identisch. Die Dimeren aus optisch aktivem Produkt waren sämtlich racemisch, während das nach drei Halbwertszeiten zurückgewonnene Allen die unveränderte Anfangsdrehung aufwies. Die polarimetrisch verfolgte Dimerisierung in  $\text{CCl}_4$  bei  $60^\circ$  verlief über 5 Halbwertszeiten nach der 2. Ordnung. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erwies sich als sehr gering:  $k_2$  ( $68^\circ$ )  $\text{CCl}_4$   $0,99 \cdot 10^{-4}$ , Hexan  $1,02 \cdot 10^{-4}$ , Acetonitril  $1,32 \cdot 10^{-4}$ . Dagegen verlief die Reaktion in n-Butanol weder nach der zweiten noch nach der pseudo-ersten Ordnung. Kinetische Messungen in  $\text{CCl}_4$  bei verschiedenen Temperaturen zwischen  $60$  und  $68^\circ$  lieferten für die Arrheniussche Aktivierungsenergie  $16,8$  Kcal/Mol und für die Aktivierungsentropie  $-2,8$  cal/Grad·Mol .

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Dimerisierung auch in diesem Falle als Zweistufenprozeß abläuft. Wäre nun dasjenige Biradikal Zwischenprodukt, in dem alle Phenylreste nach innen gerichtet sind, so sollte man 5b und 6b als Hauptprodukte finden. Das stattdessen beobachtete Auftreten von 1b, 2b und 3b zeigt, daß im Zwischenstoff jeweils in jeder Molekülhälfte ein Phenylring nach innen und einer nach außen gerichtet ist. Weiterhin zeigt hier das Nebeneinander von 1a und 2a bzw. 1b und 2b, daß im Gegensatz zu den Chlorallenen (6,7,2) hier conrotierender und disrotierender Ringschluß nebeneinander möglich sind:



Betrachtungen an Stuart-Briegleb-Kalottenmodellen zeigen, daß der leicht angekantete, nach außen gerichtete Phenylring trotz der Behinderung durch den 3-ständigen Wasserstoff mit dem Allylradikal noch recht gut überlappen kann. Die Verhältnisse sind bei der entsprechenden Form des Zwischenprodukts etwa der Mesityl-chlorallen-Dimerisierung<sup>2b)</sup> sehr viel kritischer; dort muß das Biradikal mit allen Resten nach innen viel stabiler sein. Ähnlich sieht die Situation bei der Dimerisierung des Tetrachlorallens aus, jedoch müssen hier zwangsläufig zwei Chloratome an jeder Molekülhälfte in der ungünstigsten Stellung verharren. Roedig hat für diese Reaktion eine Aktivierungsenergie von 11 Kcal/Mol und die erstaunliche Aktivierungsentropie von -45 cal/Mol. Grad gemessen<sup>14)</sup>.

Warum erfolgt beim optisch aktiven Cyclononadien-(1.2) stereoselektive Bevorzugung des einen Dimeren gegenüber dem Versuch mit inaktivem Material<sup>4)</sup> ? Wir vermuten, daß der entscheidende Unterschied zu unseren Versuchen in der Stabilität der intermediären Biradikale zu suchen ist. Eine Umlagerung der von Moore<sup>4)</sup> und Baldwin<sup>2)</sup> diskutierten unterschiedlichen Zwischenstufen ineinander verläuft offenbar langsamer als der Ringschluß zu den Dimeren. In unserem Falle jedoch werden die möglicherweise ursprünglich unterschiedlichen Biradikale ( mit zwei Phenyl nach innen, wie diskutiert, oder mit allen Resten nach innen ) sich ohne Schwierigkeit in einander umwandeln können, da auf allem Seiten Stabilisierung möglich ist. Im Modell kann das Biradikal mit 4 Phenyl nach innen völlig eben in jeder der beiden aufeinander senkrecht stehenden Hälften hergestellt werden. Dies ist zweifelsfrei eine energetisch günstige Form, jedoch muß die Aktivierungsenergie der Ringschlußreaktion sehr hoch sein, da zur Drehung um die zentrale Verbindungslinie der Molekülhälften eine fast senkrechte Stellung aller 4 Phenyle auf den Allylsystemen notwendig ist. Bei dem als Zwischenprodukt angenommenen Biradikal ist die Drehung um diese Achse problemloser, kinetisch sollte die Reaktion also aus dieser, energetisch vielleicht weniger günstigen Form bevorzugt sein. Die hohe Stabilität des Biradikals -verglichen zu nicht phenylsubstituierten - verwischt somit die Enantiomerenunterschiede.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert, der auch an dieser Stelle gedankt sei. Für geschickte experimentelle Mitarbeit danken wir Frau S. Diedrich und Frl. H. Korff. Den Chemischen Werken Huls, Marl, danke ich für die Quadratsäure.

#### LITERATUR.

- 1) Übersicht: J.E.Baldwin und R.H.Fleming, Fortschr.Chem.Forsch.15.281(1970)
- 2)a:T.L.Jacobs,J.R.McClenon und O.J.Muscio Jr.,J.Amer.Chem.Soc.91.6038(1969)  
 b:O.J.Muscio Jr. und T.L.Jacobs, Tetrahedron Letters 1969. 2867  
 c:T.L.Jacobs und O.J.Muscio Jr. ibid. 1970. 4829, d: S.R.Byrn,E.Maverick,  
 O.J.Muscio Jr.,K.N.Trueblood,T.L.Jacobs,J.Amer.Chem.Soc.93.6680 (1971)
- 3)a:J.J.Gajewski und Ch.N.Shih, J.Amer.Chem.Soc, 91. 5900 (1969)  
 b:J.J.Gajewski und W.A.Black, Tetrahedron Letters 1970. 899  
 c:J.J.Gajewski und Ch.N.Shih, J.Amer.Chem.Soc. 89.4532 (1967)
- 4)W.R.Moore,R.D.Bach,T.M.Ozretich, ibid.91.5918 (1969)
- 5)W.R.Dolbier Jr.und Sh.-H. Dai, ibid.92. 1774 (1970)
- 6)E.V.Dehmlow, Tetrahedron Letters 1969. 4283
- 7)R.Maurin und M.Bertrand, Bull.Soc.Chim.France 1970.998; M.Bertrand,H.Reggis,  
 und G.Leandri, Compt. Rend. 259. 827 (1964)
- 8)L.M.Jackman und S.Sternhell,Applications of NMR Spectroscopy inOrganic  
 Chemistry, Pergamon Press, Oxford 1969, p. 224.
- 9)Das Produkt der sauren Dehydratisierung(C.Dufraisse,A.Etienne und B.Goffinet  
 Compt.Rend.238.861(1954)) hat eine andere Struktur: D.W.Jones,J.Chem.Soc.  
 (C) 1966. 1026
- 10)E.V.Dehmlow, Chem. Ber. 100. 3260 (1967)
- 11)H.A.Staab und H.-A. Kurmeier, ibid. 101. 2697 (1968)
- 12)J.M.Walbrick, J.W.Wilson Jr. und W.M.Jones, J.Amer. Chem.Soc.90.2895(1968)
- 13)W.L.Waters und M.C.Caserio, Tetrahedron Letters 1968.5233, W.L.Waters, W.  
 S.Linn und M.C.Caserio, J.Amer. Chem. Soc. 90. 6741 (1968)
- 14)A.Roedig, Angew. Chem. 81. 157 (1969)