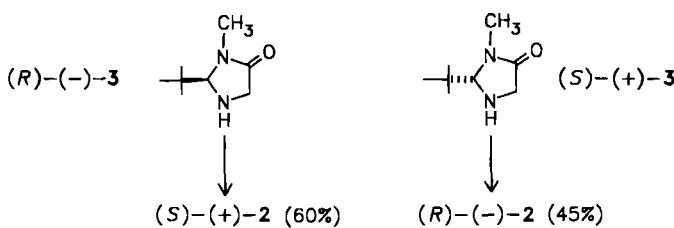


Enantiomerentrennung



gulonsäure [(-)-Diaceton-2-keto-gulonsäure] und der Base (S)-3 sowie das Salz aus (S)-(-)-Mandelsäure und (R)-3. Für die Enantiomerentrennung ergab schließlich eine einmalige Spaltung mit Mandelsäure genügende Anreicherung, so daß beide Enantiomere nach *N*-Benzoylierung und Umkristallisation mit über 98% ee hergestellt werden konnten. Die Mandelsäure wurde ohne Racemisierung zu 95% zurückgewonnen.

#### Arbeitsvorschrift

(R,S)-3: Die durch Zugabe von 125.6 g (1 mol) Glycinmethylester-hydrochlorid zu 375 mL 8 M ethanolischem  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (eiskühl) erhaltene Suspension wurde 15 h bei Raumtemperatur (RT) gerührt und am Rotationsverdampfer (RV) zu einem zähen Brei eingeengt, der dreimal mit je 200 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgeschlämmt und wieder eingeengt wurde. Nach Zugabe von 1 L  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 235 mL (1.5 mol) Pivalaldehyd (Fluka, pract.) und 209 mL (1.5 mol) Triethylamin und 10 h Erhitzen am Wasserabscheider wurde die erhaltene Mischung durch eine Glasfilternutsche filtriert und der Rückstand mit 500 mL Ether gewaschen. Beim Einengen der Filtrate am RV entstand ein Öl, dessen Lösung in 300 mL Methanol unter Eiskühlung mit 600 mL bei 0°C HCl-gesättigtem Methanol versetzt, 0.5 h bei 0°C und 2 h bei RT gerührt und wieder eingedampft wurde. Eine Lösung des erhaltenen Sirups in 800 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde unter Eiskühlung mit 670 mL 3 M Natronlauge gewaschen und zu 107.5 g (69%) rohem 3 eingeengt (gelbliches Öl, das in der Kälte kristallisiert); Analytik von (R,S)-3 siehe [10].

Enantiomerentrennung: Eine Mischung aus 70.0 g (0.448 mol) (R,S)-3 und 70.0 g (S)-(-)-Mandelsäure wurde in siedendem Aceton gelöst (ca. 170 mL, Sättigung!). Während des langsamten Abkühlens im wärmeisolierten Kolben wurden die sich zu Beginn bildenden Kristalle verröhrt, so daß das (R,S)-Diastereomerensalz im ganzen Kolben gleichmäßig auszukristallisierte begann. Nach 6 h Abkühlen auf RT wurde der Kolben 15 h bei 5°C kühligestellt. Der Kristallkuchen wurde zerdrückt und abfiltriert; nach dem Trocknen verblieben 54.5 g leicht gelbes, feines Kristallat.

(S)-(+)-2: Eine Suspension des erhaltenen (R,S)-Diastereomerensalzes (54.5 g, 0.177 mol) in 200 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde mit 92 mL 2 M NaOH versetzt und geschüttelt. Durch Extraktion der mit 50proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten Wässerphase mit Ethylacetat, manchmal sogar durch direktes Abnutschen, konnte die Mandelsäure zurückgewonnen werden. Das in der organischen Phase verbliebene Aminal 3 wurde mit 20.1 mL (0.173 mol) Benzoylchlorid und 195 mL 1 M NaOH unter Eiskühlung benzoyliert. Dies ergab 45.8 g gelbliches Kristallat mit  $[\alpha]_D + 107$  ( $c = 1, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

(R)-(-)-2: Der durch Einengen der Mutterlauge von der Kristallisation erhaltene Sirup (maximal 0.271 mol verbleibende Diastereomerensalze) wurde in 300 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Nach Auswaschen der Mandelsäure (140 mL 2 M NaOH) – wie für das (R,S)-Diastereomerensalz beschrieben – wurde 3 direkt in der organischen Phase mit 30 mL (0.258 mol) Benzoylchlorid und 280 mL 1 M NaOH benzoyliert. Die beim Einengen der organischen Phase erhaltenen braunen Kristallklumpen wurden aus 45 mL Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 33.6 g bräunliches Kristallat mit  $[\alpha]_D - 109$  ( $c = 1, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Weitere Reinigung von 2: Beide Enantiomere wurden je zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Obwohl die Kristallate dazu jeweils zerstoßen wurden, ließen sie sich nur langsam in ca. 1.43 mL Ethanol pro Gramm lösen. Zuletzt wurde mit viel Pentan aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gefällt und dann mindestens 12 h bei 60°C/0.1 Torr getrocknet. Dies ergab 34.7 g (0.133 mol) (S)-(+)-2 (60%) mit  $[\alpha]_D + 127$  ( $c = 1, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und 26.4 g (0.101 mol) (R)-(-)-2 (45%) mit  $[\alpha]_D - 126$  ( $c = 1, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Durch mehrmalige Umkristallisation und anschlie-

ßende Sublimation (135°C/0.01 Torr) einer Probe erhielt man  $[\alpha]_D + 127.5$  und  $F_p = 143-144^\circ\text{C}$  (spektroskopische Daten wie für (R,S)-2 in [9, 10]). Der Enantiomerenüberschuß der Derivate betrug also über 99% bzw. über 98%.

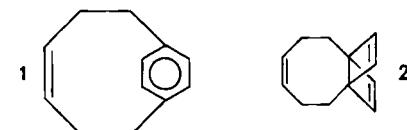
Eingegangen am 13. Dezember 1985 [Z 1585]

- [1] G. Nass, K. Poralla, H. Zähner, *Naturwissenschaften* 58 (1971) 603; I. Wagner, H. Musso, *Angew. Chem.* 95 (1983) 827; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 816.
- [2] Malonestersynthese: S. P. L. Sørensen, *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.* 44 (1905) 448; N. F. Albertson, S. Archer, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 308; N. F. Albertson, B. F. Tullar, *ibid.* 67 (1945) 502.
- [3] Strecker-Synthese: A. Strecker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 75 (1850) 27; Bucherer-Variante: H. T. Bucherer, W. Steiner, *J. Prakt. Chem.* 140 (1934) 291; H. T. Bucherer, V. A. Lieb, *ibid.* 141 (1934) 5.
- [4] Weitere Methoden siehe in [6], S. 697ff.
- [5] J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen: *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, Wiley, New York 1981.
- [6] J. P. Greenstein, M. Winitz: *Chemistry of the Amino Acids*, Wiley, New York 1961, S. 737ff.
- [7] Siehe Ref. [17] in [9]; außerdem: D. A. Evans, E. B. Sjogren, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3783; Y. N. Belokon, A. G. Bulychev, S. V. Vitt, Y. T. Struchikov, A. S. Batsanov, T. V. Timofeeva, V. A. Tsryapkin, M. G. Ryzhov, L. A. Lysova, V. I. Bakhmutov, V. M. Belikov, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4252.
- [8] U. Schöllkopf, *Tetrahedron* 39 (1983) 2085; U. Schöllkopf, U. Groth, M.-R. Gull, J. Nozulak, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 1133; U. Schöllkopf, *Pure Appl. Chem.* 53 (1984) 1799; H. J. Neubauer, J. Baeza, J. Freer, U. Schöllkopf, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1508; M. Grauert, U. Schöllkopf, *ibid.* 1985, 1817.
- [9] D. Seebach, D. D. Miller, S. Müller, T. Weber, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 949.
- [10] R. Naef, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 135.

#### (Z)-[6]Paracyclophe-3-en\*\*

Von Yoshito Tobe\*, Ken-ichi Ueda, Kiyomi Kakiuchi und Yoshinobu Odaira

Unter den isolierbaren [n]Paracyclophanen hat [6]Paracyclophan die kleinste Brücke; seine bemerkenswerten Eigenschaften beruhen auf der starken Deformation des Benzolrings<sup>[1]</sup>. Obwohl es sowohl *Bickelhaupt* et al.<sup>[2a]</sup> als auch uns<sup>[2b]</sup> kürzlich gelang, [5]Paracyclophan, das nächstniedrigere Homologe, als instabile Zwischenstufe spektroskopisch zu charakterisieren, war seine Isolierung bislang nicht möglich. Wir beschreiben nun die Synthese von (Z)-[6]Paracyclophe-3-en 1, das aufgrund seiner Brückenzahl – die Brücke besteht aus sechs C-Atomen und hat eine *cis*-Doppelbindung in der Mitte<sup>[3]</sup> – zwischen [6]- und [5]Paracyclophan anzusiedeln ist. 1 ist damit das kleinste bisher isolierte Paracyclophan.

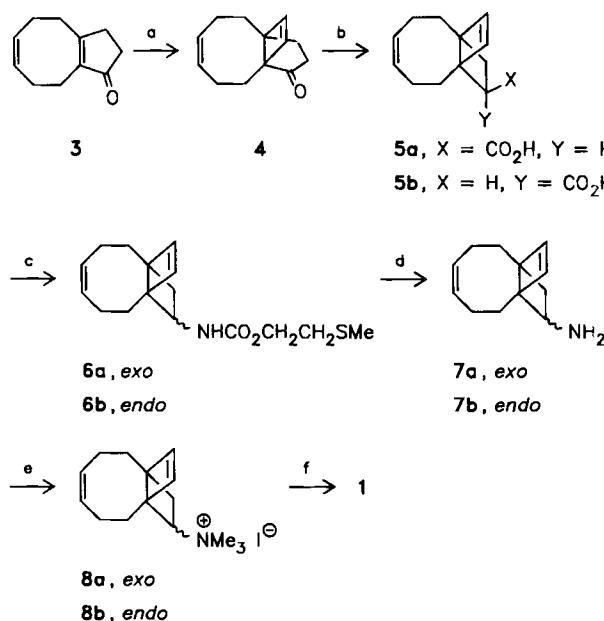


Für die Synthese von 1 wird die thermische Valenzisomerisierung seines Dewar-Benzol-Isomers, [6.2.2]Propellatrien 2, ausgenutzt. Die *exo*- und *endo*-Propelladien-carbonsäuren 5a bzw. 5b wurden aus dem bicyclischen Enon 3<sup>[4]</sup> über das Propelladienon 4 nach dem von uns entwickelten Konzept<sup>[1c]</sup> der sukzessiven Photocycloaddition und Ringverengung erhalten (Ausbeuten: 26 bzw. 17%). Die

[\*] Dr. Y. Tobe, K. Ueda, Dr. K. Kakiuchi, Prof. Dr. Y. Odaira  
Department of Applied Fine Chemistry, Faculty of Engineering  
Osaka University, Suita, Osaka 565 (Japan)

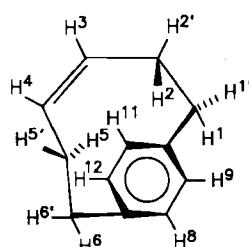
[\*\*] Wir danken Y. Takai am Institute of Scientific and Industrial Research der Universität von Osaka für Aufnahme und Interpretation der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

Umsetzung von **5a** zunächst mit Diphenylphosphorylazid<sup>[5]</sup> und anschließend mit Methylthioethanol lieferte das Methylthioethylcarbamat **6a** in 78% Ausbeute; alkalische Hydrolyse<sup>[6]</sup> des Sulfoniumsalzes ergab das *exo*-Amin **7a** (65%), das zum Ammoniumsalz **8a** (81%,  $F_p = 147-150^\circ\text{C}$ ) umgesetzt wurde. Nach Umwandlung in das entsprechende Hydroxid führte schließlich die Pyrolyse ( $120^\circ\text{C}$ , 0.1 Torr) zu **1** (44%, farbloser Feststoff,  $F_p = 29-33^\circ\text{C}$ ). Obwohl das Isomer **2** nicht beobachtet werden konnte, ist sein Auftreten als Zwischenstufe wahrscheinlich. Das analog aus **5b** erhaltene *endo*-Ammoniumsalz **8b** ( $F_p = 161-163^\circ\text{C}$ ) lieferte beim Hofmann-Abbau **1** in geringerer Ausbeute (siehe Schema 1).



Schema 1. Synthese von **1**: a) 1.  $\text{ClHC=CHCl}$ ,  $\text{h}\nu$ ; 2.  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{H}^+$ ; 3.  $\text{Na}, \text{NH}_3$ ; 4.  $\text{H}^+$ . b) 1.  $\text{HCO}_2\text{Et}$ ,  $\text{EtONa}$ ; 2.  $\text{TosN}_3$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ; 3.  $\text{h}\nu$ ,  $\text{MeOH}$ ; 4.  $\text{KOH}$ . c)  $(\text{PhO}_2)_2\text{PON}_3$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$ . d) 1.  $\text{Me}_2\text{SO}_4$ ; 2.  $\text{NaOH}$ . e)  $\text{MeI}$ ,  $\text{KHCO}_3$ . f) 1.  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2.  $120^\circ\text{C}$ , 0.1 Torr.

Die spektroskopischen Eigenschaften von **1**<sup>[7]</sup>, vor allem sein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ), sind für die Struktur charakteristisch. Das AA'XX'-Muster der Signale der aromatischen Protonen liegt bei  $\delta = 7.20$  und  $7.07$  ( $^4J_{\text{AX}} = 1.0$ ,  $^5J_{\text{AX}} = 0.9$  Hz); Entkopplungsexperimente und Spektrensimulation bestätigen für die Vinylprotonen ein AA'BB'XX'-Muster, das durch Kopplung zu den Allylprotonen entsteht ( $^3J_{\text{AX}} = 11.9$ ,  $^4J_{\text{AX}} = -0.8$ ,  $^3J_{\text{BX}} \approx 5$ ,  $^4J_{\text{BX}} \approx -1$ ,  $^3J_{\text{XX}} = 12.2$  Hz); die Signale der beiden Paare von Benzyl- ( $\text{H}^1$  und  $\text{H}^6$  sowie  $\text{H}^1'$  und  $\text{H}^6'$ ) und Allylprotonen ( $\text{H}^2$  und  $\text{H}^5$  sowie  $\text{H}^2'$  und  $\text{H}^5'$ ) erscheinen jeweils bei verschiedenen Feldstärken. Bemerkenswert ist die starke Hochfeldverschiebung (ca. 1 ppm) der Signale der Vinylprotonen ( $\delta = 4.68$ ) und eines Paars der Allylprotonen ( $\text{H}^2$  und  $\text{H}^5$ :  $\delta = 1.01$ ) durch den Abschirmeffekt des



aromatischen Ringes. Darüber hinaus weisen die Schärfe der Signale und die fehlende Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren auf konformativie Starrheit der Brücke in **1** hin.

Verglichen mit den UV-Absorptionen von [6]Paracyclophan<sup>[8]</sup> sind die von **1** deutlich bathochrom verschoben (Hexan,  $\lambda_{\text{max}} = 310$  ( $\epsilon$  340), 260 (3900), 227 (5400) nm) und sprechen damit für einen in **1** sehr viel stärker aus der Ebene herausgebogenen Benzolring. Es bleibt zu prüfen, wie die zusätzliche Spannung die Reaktivität des aromatischen Rings und der Doppelbindung beeinflusst.

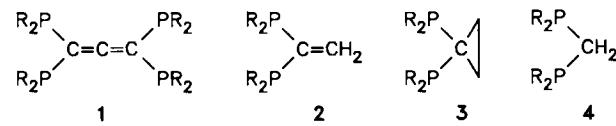
Eingegangen am 17. Dezember 1985,  
ergänzte Fassung am 23. Januar 1986 [Z 1594]

- [1] a) V. V. Cane, A. D. Wolf, M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2643; b) S. L. Kammler, L. D. Iroff, M. Jones, Jr., J. W. van Straten, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *ibid.* 99 (1977) 5815; c) Y. Tobe, K. Kakiuchi, Y. Odaira, T. Hosaki, Y. Kai, N. Kasai, *ibid.* 105 (1983) 1376; d) Y. Tobe, K. Ueda, K. Kakiuchi, Y. Odaira, *Chem. Lett.* 1983, 1645; e) J. Liebe, C. Wolff, W. Tochtermann, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 171, 2439; f) C. Krieger, J. Liebe, W. Tochtermann, *ibid.* 24 (1983) 707; g) J. Liebe, W. Tochtermann, J. Weiss, *ibid.* 24 (1983) 2549.
- [2] a) L. W. Jenneskens, F. J. J. de Kanter, P. A. Kraakman, L. A. M. Turkenburg, W. E. Koolhaas, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, Y. Tobe, K. Kakiuchi, Y. Odaira, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3716; b) Y. Tobe, T. Kaneda, K. Kakiuchi, Y. Odaira, *Chem. Lett.* 1985, 1301.
- [3] [8]Paracyclophan-Derivate mit einer *cis*- oder *trans*-Doppelbindung in der Brücke sind bereits bekannt: D. J. Cram, C. S. Montgomery, G. R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 515; A. C. Cope, B. A. Pawson, *ibid.* 90 (1968) 636; T. Tsuji, S. Nishida, *ibid.* 95 (1973) 7519; K.-L. Noble, H. Hopf, L. Ernst, *Chem. Ber.* 117 (1984) 474.
- [4] G. Mehta, K. S. Rao, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1839.
- [5] K. Ninomiya, T. Shioiri, S. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.* 22 (1974) 1398.
- [6] H. Kunz, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3639.
- [7] IR:  $\nu = 790, 730, 700, 690 \text{ cm}^{-1}$ ; MS:  $m/z = 158$  ( $M^+$ , 10%), 104 ( $M^+ - \text{C}_4\text{H}_6$ , 100);  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.20$  (2H, dd,  $^4J = 1.0$ ,  $^5J = 0.9$  Hz,  $\text{H}^1, \text{H}^6$ ), 7.07 (2H, dd,  $^4J = 1.0$ ,  $^5J = 0.9$  Hz,  $\text{H}^{11}, \text{H}^{12}$ ), 4.68 (2H, XX' von AA'BB'XX',  $^3J = 12.2$ ,  $^3J = 11.9$ ,  $^3J \approx 5$ ,  $^4J = -0.8$ ,  $^4J \approx -1$  Hz,  $\text{H}^1, \text{H}^6$ ), 2.79 (2H, ddd,  $^2J = 12.0$ ,  $^3J = 3.5$ ,  $^3J = 3.5$  Hz,  $\text{H}^1, \text{H}^6$ ), 2.26 (2H, ddd,  $^2J = 12.0$ ,  $^3J = 12.0$ ,  $^3J = 3.0$  Hz,  $\text{H}^{1'}, \text{H}^{6'}$ ), 1.88 (2H, m,  $\text{H}^2, \text{H}^5$ ), 1.01 (2H, m,  $\text{H}^2, \text{H}^5$ ). Einstrahlen bei  $\delta = 4.68$  vereinfacht die Multiplets bei  $\delta = 1.88$  und 1.01 zu ddd mit  $^2J = 12.0$ ,  $^3J = 3.5$ ,  $^3J = 3.0$  Hz bzw.  $^2J = 12.0$ ,  $^3J = 12.0$ ,  $^3J = 3.5$  Hz.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 142.9$  (s), 136.0 (d), 132.1 (d), 132.0 (d), 35.8 (t), 34.2 (t).
- [8] [6]Paracyclophan: UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 299$  ( $\epsilon$  460), 251 (6500), und 214 (17000) nm.

### Tetrakis(diphenylphosphino)allen\*\*

Von Hubert Schmidbaur\* und Thomas Pollok

Phosphinoallene sind bis heute nur wenige bekannt<sup>[1]</sup>, und Beispiele mit vier Phosphinosubstituenten (**1**) fehlen völlig. Wegen des teilweise unerwarteten Reaktionsverhaltens von 1,1-Bis(diphenylphosphino)ethen **2**,  $\text{R} = \text{Ph}$ <sup>[2]</sup>, -cyclopropan **3**,  $\text{R} = \text{Ph}$ <sup>[3]</sup> und -methan **4**,  $\text{R} = \text{Ph}$ <sup>[4]</sup> bei Quaternisierung<sup>[5,6]</sup>, Oxidation<sup>[7]</sup> und Komplexbildung<sup>[8]</sup> haben wir die Titelverbindung **1**,  $\text{R} = \text{Ph}$ , synthetisiert.



[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. T. Pollok  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG, Knapsack und Frankfurt, und der SKW Trostberg gefördert.