

Abb. 2. Struktur von **2c** im Kristall [11]. Abstände (Mittelwerte) [Å]: $C_{\text{arom}}-C_{\text{arom}}$ 1.39(2), $C_{\text{arom}}-C\equiv$ 1.42(2), $C\equiv C$ 1.19(1), $\equiv C-C\equiv$ 1.38(2), $\equiv C-C(\text{CH}_3)_3$ 1.48(2).

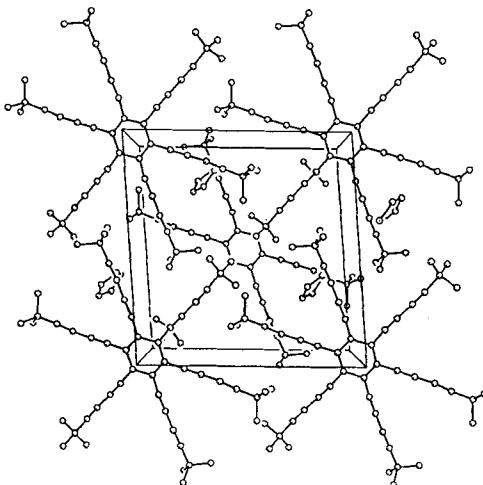


Abb. 3. Elementarzelle der Kristallstruktur von **2c** [11].

plexen, und sie zeigen eine interessante Elektrochemie. Spektroskopisch kann man eine schrittweise Protodesilylierung von **2a** verfolgen, jedoch wurde das Stammsystem **2d** bisher nicht rein erhalten.

Experimentelles

2a: Zu einer Lösung von 2-Methyl-6-triisopropylsilyl-3,5-hexadiin-2-ol [4b] (19.68 g, 74.4 mmol) und Phenothiazin (50 mg, 0.25 mmol) in Toluol (450 mL) wurde KOH (5.5 g, 98 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h auf 70 °C unter Stickstoffatmosphäre erwärmt. Nach Zugabe von wässriger NH_4Cl -Lösung wurde die Lösung mehrfach mit Pentan extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinten organischen Phasen über MgSO_4 wurde filtriert und auf 25 mL unter reduziertem Druck eingeengt. Das verbleibende Öl wurde in drei Portionen in 12 h-Intervallen in einer siedenden Lösung von Hexabrombenzol (1.422 g, 2.58 mmol), $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (0.268 g, 0.41 mmol) und CuI (0.163 g, 0.86 mmol) in Triethylamin (80 mL) gelöst. Anschließend wurde die Mixture weitere 12 h unter Rückfluß gehalten. Nach dem Filtrieren über Celite wurde der Rückstand mit Petrolether gewaschen und die Lösungsmittel bei reduziertem Druck abgezogen. Blitzchromatographie auf Silicagel mit Pentan und anschließende Kristallisation aus Ethylacetat ergab **2a** (0.611 g, 18%) als gelbe Kristalle.

Eingegangen am 24. Juni 1992 [Z 5429]

CAS-Registry-Nummern:

2a, 143859-24-9; **2b**, 143859-25-0; **2c**, 143859-26-1; **3a**, 111409-83-7; **3b**, 132249-25-3; **3c**, 4911-56-2; $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, 13965-03-2; CuI , 7681-65-4; Hexabrombenzol, 87-82-1.

- [1] R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. 1986*, **98**, 270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986*, **25**, 268.
- [2] a) J. A. Hyatt, *Org. Prep. Proced. Int. Briefs* 1992, **23**, 460; b) K. Praefcke, B. Kohne, D. Singer, *Angew. Chem. 1990*, **102**, 200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990*, **29**, 177; c) M. Ebert, D. A. Jungbauer, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, B. Kohne, K. Praefcke, *Liq. Cryst. 1989*, **4**, 53; d) K. Praefcke, B. Kohne, K. Gutbier, N. Johnen, D. Singer, *ibid. 1989*, **5**, 233; e) A. Laschewsky, *Angew. Chem. Adv. Mater. 1989*, **101**, 1606; *Angew. Chem. Adv. Mater. Int. Ed. Engl. 1989*, **28**, 1574; *Adv. Mater. 1989*, **1**, 392.
- [3] T. X. Neenan, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem. 1988*, **53**, 2489; b) T. X. Neenan, M. R. Callstrom, L. M. Scarmoutzos, K. R. Stewart, G. M. Whitesides, V. R. Howes, *Macromolecules 1988*, **21**, 3525; c) M. R. Callstrom, T. X. Neenan, G. M. Whitesides, *ibid. 1988*, **21**, 3528; d) D. R. Rutherford, J. K. Stille, *ibid. 1988*, **21**, 3530.
- [4] a) Übersichtsartikel über Synthesen, Eigenschaften und Chemie der Buckminsterfullerene: *Acc. Chem. Res. 1992*, Märzheft; über neuartige Kohlenstoffallotrope: F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem. 1992*, **104**, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992*, **31**, 1101; b) siehe L. Blanco, H. E. Nelson, M. Hirthammer, H. Mestdagh, S. Spyroudis, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. 1987*, **99**, 1276; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1987*, **26**, 1246; c) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc. 1986*, **108**, 3150, zit. Lit.; d) A. D. Schlüter, K. P. C. Vollhardt, unveröffentlicht.
- [5] Theoretisch postuliert, jedoch für **1** nicht eindeutig durch das Experiment bestätigt: a) M. S. El-Shall, K. P. C. Vollhardt, *J. Mol. Struct. (Theorchem.) 1989*, **183**, 175; b) siehe auch J. C. Martin, L. J. Schaad, *Pure Appl. Chem. 1990*, **62**, 547.
- [6] R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. 1986*, **98**, 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986*, **25**, 266.
- [7] Die Diine **3a** [4b] und **3c** [8] sind bekannt.
- [8] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 290.
- [9] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert.
- [10] Zu den Elektronenspektren konjugierter Alkine siehe: a) W. D. Huntsman in *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond, Part 2* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1978**, S. 555–561; b) J. Dale in *Chemistry of Acetylenes* (Hrsg.: H. G. Viehe), Marcel Dekker, New York, **1969**, S. 3–96.
- [11] Wegen der starken Fehlordnung der Silylsubstituenten von **2a** konnte dessen Struktur nicht über die Bestätigung der Molekülgeometrie hinaus verfeinert werden. Kristalldaten für **2c**: Kristallgröße $0.28 \times 0.22 \times 0.14 \text{ mm}^3$, schwimmend gehalten in einer Kapillare mit umgebender Mutterlauge und alle 100 Reflexe nachzentriert, $T = 215 \text{ K}$, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 14.132(5)$, $b = 13.945(5)$, $c = 14.105(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.93(3)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2772.7(1.7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\mu = 0.05 \text{ mm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.928 \text{ g cm}^{-3}$; MoK_α -Strahlung, Scan-Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$; 2549 unabhängige Intensitäten, 875 als beobachtet behandelt [$F_0 \geq 4\sigma(F)$], $R = 0.129$, $R_w = 0.138$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320521, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tetraalkylnmethane: Synthese von Diethinyldipropargyl- und Tetrapropargylmethan**

Von Uwe Bunz*, K. Peter C. Vollhardt und Jennifer S. Ho

Wir berichten hier über die Synthese der aufgrund ihrer hohen Symmetrie ästhetisch reizvollen Verbindungen Diethinyldipropargylmethan **5** und Tetrapropargylmethan **6**^[1].

[*] Dr. U. Bunz^[1+], Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, J. S. Ho
Department of Chemistry, University of California at Berkeley
and
The Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, CA 94720 (USA)

[+] Neue Adresse:
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, W-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Science Division of the U.S. Department of Energy (DE-AC03-76SF00098) gefördert. U. B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoktorandenstipendium. Die Röntgenstrukturanalyse von **6** wurde vom Institutskristallographen Dr. F. J. Hollander ausgeführt. – Nach den IUPAC-Regeln wären die Titelverbindungen als 4,4-Diethinyl-1,6-heptadiin bzw. 4,4-Di(2-propinyl)-1,6-heptadiin zu bezeichnen. Die halbsystematischen Namen Diethinyldipropargylmethan und Tetrapropargylmethan sind aber einprägsamer und ebenfalls eindeutig.

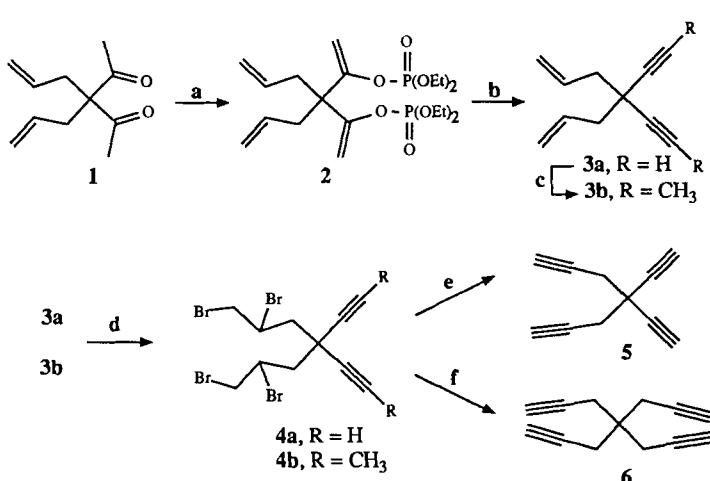
Sie sind als neuartige Monomere für hochvernetzte und elektroaktive Kohlenwasserstoff-Polymeren^[2], als Initiatorkerne und Bausteine für Dendrimere^[3], als tetrafunktionale Komplexliganden mit der Möglichkeit zum Aufbau von Organometall-Netzverbindungen und -Clustern sowie als Ausgangsmaterial für die Synthese neuartiger Tetrakis(polyine) von Interesse. Aufgrund von Topologie und Funktionalität könnten sich **5** und **6** als Vorstufen für Bausteine für die molekulare Elektronik^[4] eignen; lehrreich sollte auch das Studium der elektronischen Wechselwirkungen zwischen den vier C-C-Dreifachbindungen sein^[5]. **5** und **6** sind schließlich als Substrate für die Cobalt-vermittelte [2+2+2]-Cycloaddition zum Aufbau neuer spirocyclischer Systeme^[6] prädestiniert.

Ein allgemeiner Zugang zu **5** und **6** erforderte die Darstellung des Diins **3a**: Negishi et al.^[7] entwickelten eine effiziente Methode zur Umwandlung von Methylketonen in terminale Alkine, die wir zur Eintopfsynthese von **3a** modifizieren konnten: **1**^[8] wurde mit 2.1 Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid (LDA) behandelt und das entstandene Bisenolat mit Diethylchlorphosphat in das nicht isolierte Bis(enolphosphat) **2** übergeführt (Schema 1). Dieses wurde in einem wei-

facher Überschuß pro Alkineinheit) in flüssigem Ammoniak bewirkt die vierfache Dehydrohalogenierung sowie die Isomerisierung zum all-terminalen Tetrakaliumsalz von **6**. Daraus wird Tetrapropargylmethan **6** nach wäßrig-saurer Aufarbeitung in 18% Ausbeute erhalten^[12]. Die Verbindung ist nur wenig empfindlich gegen Luftsauerstoff und kaum löslich in Pentan oder Hexan, gut löslich dagegen in Chloroform oder Dichlormethan.

Das ¹³C-NMR-Spektrum von **5** weist sechs Linien auf, von denen vier den paarweise nicht äquivalenten Acetylen-einheiten zugeordnet werden können; dabei zeigt das nicht entkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum, daß das zu tieferem Feld verschobene Signal der terminalen Acetylen-Kohlenstoffatome der Heptadiin-Einheit zugeordnet werden muß, da die für Propinylgruppierungen erwartete Feinaufspaltung auftritt. Im Breitband-entkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum von **6** werden vier Signale beobachtet. Die Alkinresonanzen im Protonen-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum zeigen CH-Kopplungskonstanten von erwarteter Größenordnung^[13] (Tabelle 1). Das IR-Spektrum ist linienarm, charakteristische Banden liegen bei 3304, 2915 und 2121 cm⁻¹; im Bereich von 2100 bis 1450 cm⁻¹ wird kein Signal registriert.

Tabelle 1. Physikalische Daten von **3a**, **5** und **6** [a].



Schema 1. a) 2.1 Äquiv. LDA, -78 °C → 20 °C, 1 h, dann 2.2 Äquiv. ClP=O(OEt)₂, 3 h; b) 4.3 Äquiv. LDA, -78 °C → 20 °C, 2 h, dann 5 N HCl (**3a**: 59%); c) 2 Äquiv. *n*BuLi, dann CH₃I (**3b**: 82%); d) 2 Äquiv. Br₂, CH₂Cl₂, -78 °C (**4a**: 82%, **4b**: 41%); e) **4a**, 11 Äquiv. NaNH₂ in fl. NH₃, dann 5 N HCl (**5**: 67%); f) **4b**, 45 Äquiv. KNH₂ in fl. NH₃, 8 h, dann 5 N HCl (**6**: 18%).

teren Schritt mit LDA im Überschuß behandelt und lieferte **3a** in 61% Ausbeute. Trotz des Vorhandenseins von Ethinylgruppen^[9] lassen sich die Doppelbindungen in **3a** bei tiefer Temperatur selektiv bromieren; dabei entsteht in hoher Ausbeute das kristalline Tetrabromid **4a**^[10] als Diastereomerengespaß im Verhältnis (*d,l*:*meso*) 1:1, wie durch Integration der Signale der Alkinprotonen im ¹H-NMR-Spektrum ermittelt werden kann. Natriumamid in flüssigem Ammoniak dehydrohalogeniert **4a** in 66% Ausbeute zu **5**. Das Tetraalkin **5** fällt als luftstabile, farbloses Öl an, welches bei ca. 5 °C in ca. 12 h kristallisiert. **5** ist nicht in jedem Verhältnis mit Pentan oder Hexan, dafür aber mit Chloroform oder Dichlormethan mischbar.

Versuche, **6** durch erschöpfende Alkinierung von Tetra(brommethyl)methan zu erhalten, schlugen fehl^[4]. *n*-Butyllithium deprotoniert das Diin **3a** doppelt; anschließende Umsetzung mit CH₃I ergibt **3b**^[11], das durch Reaktion mit Brom in das kristalline Tetrabromid **4b**^[10] übergeführt werden kann. Dieses fällt wie **4a** als Gemisch zweier Diastereomere im Verhältnis von etwa 1:1 an. Kaliumamid (zehn-

fache Überschuß pro Alkineinheit) in flüssigem Ammoniak bewirkt die vierfache Dehydrohalogenierung sowie die Isomerisierung zum all-terminalen Tetrakaliumsalz von **6**. Daraus wird Tetrapropargylmethan **6** nach wäßrig-saurer Aufarbeitung in 18% Ausbeute erhalten^[12]. Die Verbindung ist nur wenig empfindlich gegen Luftsauerstoff und kaum löslich in Pentan oder Hexan, gut löslich dagegen in Chloroform oder Dichlormethan.

Das ¹³C-NMR-Spektrum von **5** weist sechs Linien auf, von denen vier den paarweise nicht äquivalenten Acetylen-einheiten zugeordnet werden können; dabei zeigt das nicht entkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum, daß das zu tieferem Feld verschobene Signal der terminalen Acetylen-Kohlenstoffatome der Heptadiin-Einheit zugeordnet werden muß, da die für Propinylgruppierungen erwartete Feinaufspaltung auftritt. Im Breitband-entkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum von **6** werden vier Signale beobachtet. Die Alkinresonanzen im Protonen-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum zeigen CH-Kopplungskonstanten von erwarteter Größenordnung^[13] (Tabelle 1). Das IR-Spektrum ist linienarm, charakteristische Banden liegen bei 3304, 2915 und 2121 cm⁻¹; im Bereich von 2100 bis 1450 cm⁻¹ wird kein Signal registriert.

3a: Kp = 38–39 °C (2.2 Torr); IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3298, 3078, 3011, 2984, 2915, 1643, 1565, 1549, 1512, 993; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.22 (s, 2H; Alkin-H), 2.35 (d, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 4H; CH₂-CH=CH₂), 5.09–5.21 (m, 4H; CH₂-CH=CH₂), 5.84–6.00 (m, 2H; CH₂-CH=CH₂); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 34.19 (C-4), 44.62 (CH₂-CH=CH₂), 70.44 (C≡C-H), 84.05 (C≡C-H), 118.55 (CH₂-CH=CH₂), 132.70 (CH₂-CH=CH₂); MS (70 eV): m/z 128 (M^{\oplus} – CH₄, 70%), 115 (31), 102 (M^{\oplus} – C₂H₆, 33), 77 (100); hochauflösende MS: m/z 143.0857 (berechnet für M^{\oplus} – H, C₁₁H₁₁; m/z 143.0861).

5: Kp = 31 °C (0.05 Torr); IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3307, 3294, 2947, 2921, 2123, 1428, 1294, 1102; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.13 (t, ⁴J(H,H) = 2.6 Hz, 2H; 1-, 7-H), 2.39 (s, 2H; C≡C-H), 2.72 (d, ⁴J(H,H) = 2.6 Hz, 4H; 3-, 5-H₂); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.48 (t, ¹J(C,H) = 136.2 Hz; C-3, -5), 33.61 (s; C-4, zentrales C-Atom), 71.26 (d, ¹J(C,H) = 251.7 Hz; C≡C-H), 72.01 (dt, ¹J(C,H) = 249.2 Hz; C-1, -7), 78.39 (dt, ²J(C,H) = 49.9 Hz; C-2, -6), 82.35 (d quint d, ²J(C,H) = 49.9 Hz; C≡C-H); MS (70 eV): m/z 140 (M^{\oplus} , 18%), 139 (M^{\oplus} – H, 100), 114 (M^{\oplus} – C₂H₂, 19), 101 (M^{\oplus} – C₃H₃, 29); hochauflösende MS: m/z 139.0544 (berechnet für M^{\oplus} – H, C₁₁H₇; m/z 139.0547).

6: Fp = 126 °C; IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3304, 2934, 2915, 2120, 1434, 1327; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.04 (t, ⁴J(H,H) = 2.6 Hz, 4H; CH₂-C≡C-H), 2.47 (d, ⁴J(H,H) = 2.6 Hz, 8H; CH₂-C≡C-H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.51 (t okt, ¹J(C,H) = 132.5 Hz; CH₂-C≡C-H), 39.29 (s; C-4, zentrales C-Atom), 71.18 (dt, ¹J(C,H) = 247.2 Hz; CH₂-C≡C-H), 80.02 (dt, ²J(C,H) = 49.9 Hz; CH₂-C≡C-H); MS (70 eV): m/z 165 (12%), 152 (M^{\oplus} – CH₄, 22), 141 (9), 128 (M^{\oplus} – C₃H₄, 100), 115 (12), 102 (28).

[a] Die ¹H-NMR-Spektren wurden bei 400 MHz, die ¹³C-NMR-Spektren bei 100 MHz aufgenommen.

Bemerkenswert sind die Unterschiede in den Massenspektren von **5** und **6**. Während im Falle von **5** das (M^{\oplus} – H)-Signal (m/z 139) als Basispeak erscheint und das Molekül-Ion (m/z 140) beobachtbar ist, findet in **6** die sofortige Abspaltung eines Fragments der relativen Molekülmasse 40 (C₃H₄) statt: Das Signal bei m/z 128 bildet den Basispeak, das Molekül-Ion ist nicht detektierbar. Die Interpretation dieses Befundes wird klar, wenn die Ergebnisse der Pyrolyse von 1,5-Hexadiin **7** und 1,6-Heptadiin **8** betrachtet werden. Während sich **7** nach Huntsman und Wristers^[14a] mit einer Aktivierungsenergie von 34 kcal mol⁻¹ umlagert, verliert **8** nach Überwindung einer Barriere von ca. 50 kcal mol⁻¹ im Zuge einer Retro-En-Reaktion Allen unter Bildung von Vinylacetilen; dasselbe Verhalten wird bei der massenspektroskopischen Untersuchung dieser Verbindung beobachtet^[15]; **6** verhält sich demnach analog zu **8**. Es scheint aber, daß in **5** die Retro-En-Reaktion aufgrund der viel höheren Aktivierungsenergie zugunsten der Hexadiin-Umlagerung unter-

bleibt; das Auftreten des (M^+ – C₂H₂)-Ions bei m/z 114 stützt dieses Argument, da das Stammsystem 7^[14b] im Massenspektrometer ebenfalls unter Abspaltung von Acetylen zum (M^+ – C₂H₂)-Ion (m/z 52) reagiert. Es entsteht vermutlich durch die [2 + 2]-Cycloreversion des nach Huntsman und Wristers umgelagerten Bis(*exo*-methylene)cyclobutens. Anders als bei 5 ist das Signal des Molekül-Ions von 7 allerdings deutlich stärker als das Signal des (M^+ – H)-Fragments.

Erste Versuche, das Tetraen 5 mit KO*t*Bu in Dimethylsulfoxid (DMSO)^[16] umzulagern, verliefen erfolgversprechend. Die GC-MS-Analyse zeigt, daß neben ca. 30 % Ausgangsmaterial fünf neue Isomere vorhanden sind; bei einem dieser Isomere haben wir Hinweise darauf, daß es sich um dimethylsubstituiertes Tetraethylmethan^[17] handelt. Vorstudien zeigen auch, daß das Tetraen 5 bereitwillig Übergangsmetallkomplexe bildet.

Aufgrund der Neuartigkeit der Verbindung wurde von 6 eine Kristallstrukturanalyse^[18] angefertigt (Abb. 1). Die

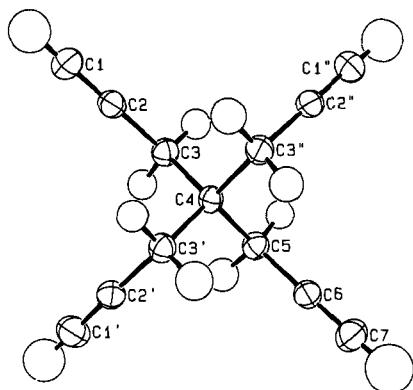


Abb. 1. Struktur von 6 im Kristall [18]. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C2 1.183(2), C2-C3 1.462(2), C3-C4 1.545(2); C1-C2-C3 179.5(2), C2-C3-C4 114.6(1), C3-C4-C5 106.0(1), C3-C4-C3' 111.1(1).

Abweichung von molekularer D_{2d} -Symmetrie ist gering: Am symmetrisch substituierten C-4 sind die Bindungswinkel nicht 109.4° (idealer Tetraeder-Winkel), sondern je in Paaren 106.0(1)° und 111.2(1)°; beide molekulare Spiegelebenen stehen in einem Winkel von 93° zueinander; es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß es sich dabei um ein Artefakt handelt. Die Längen der acetylenischen [1.183(2) Å] und der

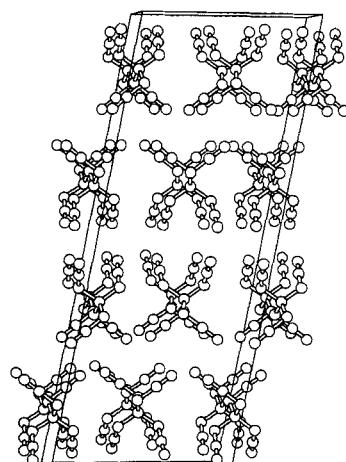


Abb. 2. Packung von 6 im Kristall. Die Blickrichtung ist entlang der kristallographischen *b*-Achse.

propargylenischen [1.463(2) Å] C-C-Bindungen sind in Übereinstimmung mit bekannten Werten^[19].

Bei der Packung im Kristall bildet 6 (Abb. 2) zur *bc*-Ebene parallele Schichten, innerhalb derer der kürzeste intermolekulare C-C-Abstand zwischen C-1 und C-1" 3.366(2) Å beträgt. Die Alkingruppen mit diesem kurzen Kontakt sind nicht parallel angeordnet. Die zueinander parallel liegenden Alkineinheiten zweier benachbarter Moleküle sind mehr als 3.5 Å voneinander entfernt.

Experimentelles

3a: Zu einer Lösung von LDA, dargestellt aus Diisopropylamin (12.0 g, 119 mmol) in THF (100 mL) und *n*BuLi (53 mL, 116 mmol, 2.2 M Lösung in Hexan), wird 1 (10.0 g, 55.5 mmol) bei –78 °C gegeben; nach Erwärmen auf Raumtemperatur (RT) läßt man 1 h röhren. Bei –78 °C wird mit Diethylchlorophosphat (21.1 g, 122 mmol) umgesetzt. Man läßt auf RT erwärmen und 3 h röhren (Lösung I). Zu einer Lösung von LDA in THF (200 mL), dargestellt aus Diisopropylamin (24.1 g, 238 mmol) und *n*BuLi (96 mL, 212 mmol, 2.2 M Lösung in Hexan), wird bei –78 °C die auf –78 °C gekühlte Lösung I zugepumpt. Nach 2 h Reaktionszeit bei RT hydrolysiert man mit 5 N wäßriger HCl. Destillation liefert 4.67 g (59 %) 3a als farbloses Öl.

5: Eine Suspension von NaNH₂ (aus 2.75 g Na, 120 mmol) in flüssigem NH₃ (200 mL) wird nach Lit. [20] dargestellt. In Ether (10 mL) gelöstes 4a (4.94 g, 10.7 mmol) wird zugegeben. Man läßt 5 h sieden (–33 °C) und isoliert nach wäßrig-saurer Aufarbeitung sowie Destillation 986 mg (67 %) 5 als farbloses Öl.

6: Aus Kalium (4.30 g, 110 mmol) wird nach Lit. [20] eine Kaliumamid-Lösung in flüssigem NH₃ (ca. 200 mL) bereitet. In Ether (10 mL) gelöstes 4b [10] (1.20 g, 2.44 mmol) werden eingebracht. Man läßt 8 h bei –33 °C röhren. Aufarbeitung wie bei 5 liefert 6, das bei ca. 30–70 °C Badtemperatur (0.05 Torr) sublimiert (74.0 mg, 18 %).

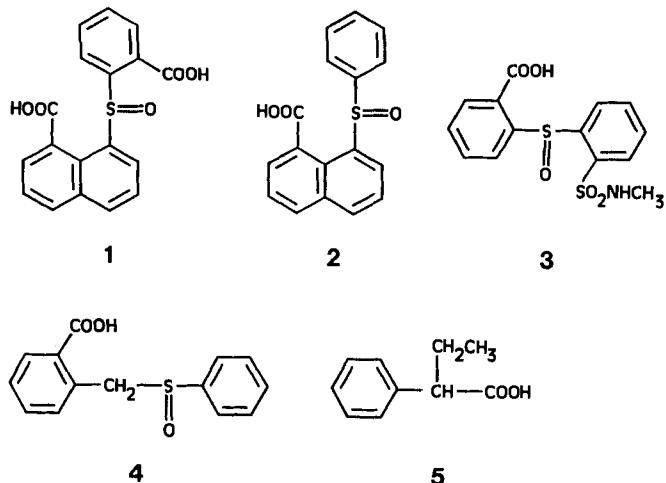
Eingegangen am 24. Juni 1992 [Z 5430]

CAS-Registry-Nummern:

1, 3508-79-0; 2, 144084-20-8; 3a, 144084-21-9; 3b, 144084-25-3; 4a (d, l), 144084-22-0; 4a (*meso*), 144084-23-1; 4b (d, l), 144084-26-4; 4b (*meso*), 144084-27-5; 5, 144084-24-2; 6, 144084-29-7; 6 (Tetrakaliumsalz), 144084-28-6.

- [1] Zur Synthese des Tetraallylmethans siehe: W. Reeve, R. J. Bianchi, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1921.
- [2] G. Wegner, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 361, zit. Lit.; *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 824; H. W. Gibson, C. B. Bailey, A. J. Epstein, H. Rommelmann, J. M. Pochan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 426; J. K. Stille, D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1697; A. H. Alberts, *ibid.* **1989**, *111*, 3093.
- [3] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1176; G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, M. J. Saunders, S. H. Grossmann, *ibid.* **1991**, *103*, 1207 bzw. **1991**, *30*, 1178; D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *ibid.* **1990**, *102*, 119 bzw. **1990**, *29*, 113; E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155. Siehe auch Highlight in diesem Heft: H.-B. Mekelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, Nr. 12.
- [4] J. M. Tour, R. Wu, J. S. Schumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7064; *ibid.* **1990**, *112*, 5662.
- [5] R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 29; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 27.
- [6] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539; *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 1.
- [7] E. Negishi, A. O. King, J. M. Tour, *Organic Syntheses Coll. Vol. 7*, Wiley, New York, **1990**, S. 63; diese Methode wurde zur Synthese des Diethinylcubans genutzt: P. Eaton, D. Stoessel, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5138.
- [8] R. B. Davis, P. Hurd, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3284.
- [9] Es ist bekannt, daß Dreifachbindungen bei –78 °C gegenüber Brom inert sind; Lithiumacetylide lassen sich unter diesen Bedingungen problemlos zu Bromacetylenen umsetzen: L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 143, zit. Lit.
- [10] Die Bromierung von 3a und 3b wird bei –78 °C in CH₂Cl₂ durchgeführt, dabei ist die Lösung von Br₂ in CH₂Cl₂ ebenfalls auf –78 °C vorgekühlt: 4a (Fp = 72–74 °C aus CH₂Cl₂/Hexan) 82%; 4b (Fp = 120–130 °C aus CH₂Cl₂/Hexan) 41%; beide Verbindungen liegen als Diastereomerengemische vor und sind vollständig durch ihre spektroskopischen Daten und Verbrennungsanalysen charakterisiert.
- [11] Die Methylierung erfolgt durch doppelte Deprotonierung von 3a mit *n*BuLi in THF bei –30 °C; es werden 3 Äquiv. CH₃I zugesetzt und 12 h bei 20 °C gerührt. Hydrolyse und Destillation liefert 3b in 82%; 3b ist durch seine spektroskopischen Daten sowie sein hochauflösendes Massenspektrum charakterisiert.

- [12] Die relativ geringe Ausbeute von 18% lässt sich damit erklären, daß vor Hydrolyse zehn Reaktionsschritte durchlaufen werden; die durchschnittliche Ausbeute eines jeden Schrittes beträgt dabei 84%.
- [13] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1984, S. 129 (chemische Verschiebungen), S. 481 (C,H-Kopplungskonstanten).
- [14] Thermolyse des 1,5-Hexadiins: a) W. D. Huntsman, H. J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 342; Massenspektrum des 1,5-Hexadiins; b) J. Mommigny, L. Brakier, L. D'Or, *Bull. Cl. Sci. Acad. R. Belg.* **1962**, 48, 1002.
- [15] K. D. King, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 2517.
- [16] H. Hopf, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 3087; R. J. Bushby, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1970**, 24, 585; D. A. Ben-Efraim, F. Sondheimer, *Tetrahedron* **1969**, 25, 2837.
- [17] A. H. Alberts, H. Wynberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 748.
- [18] $M_r = 168.24$; $T = 173$ K, Raumgruppe $C2/c$, $a = 29.285(4)$, $b = 6.2398(8)$, $c = 11.4790(23)$ Å, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 101.245(14)$, $\gamma = 90.0^\circ$, $V = 2057.4(10)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.09$ g cm⁻³; klare farblose sargförmige Kristalle ($0.22 \times 0.50 \times 0.55$ mm³) wurden durch isotrope Destillation von Pentan in eine Lösung von **6** in Chloroform erhalten. Enraf-Nonius-CAD-4-Vierkreisdiffraktometer, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$, 2015 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 1286 mit $F^2 > 3\sigma(F^2)$ für die Verfeinerung verwendet (SHELXS); 166 verfeinerte Parameter, $R = 0.033$, $R_w = 0.041$, $w^{-1} = \sigma^2(F_0)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56676, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [19] J. L. Hencher in *The Chemistry of the Functional Groups, The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond, Part 1* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, 1978, S. 57.
- [20] L. Brandsma, H. Verkruyssse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry* 1, 1. Aufl., Springer, Berlin, 1987, S. 21.



Dieses Salzgemisch wird zwischen einer wässrigen und einer nicht mit Wasser mischbaren Phase verteilt und das Verteilungsgleichgewicht der p- und n-Salze durch den Verteilungskoeffizienten β bestimmt^[8]. Die thermodynamische chirale Erkennung^[2d] $\Delta\Delta G = -RT\ln\beta$ ist hier gleichbedeutend mit der Differenz der molaren Freien Energien der beiden diastereomeren Salze in deren Bildungs- und Transfergleichgewichten. Diese Salze können nur getrennt werden, wenn $\beta \neq 1$ ist. Beispielsweise betragen die optischen Ausbeuten^[10] bei der Enantiomerentrennung der racemischen Sulfinylcarbonsäuren **1–4** und von 2-Phenylbuttersäure **5** mit (–)-Chinin als Base im Zwei-Phasen-System Chloroform/Wasser 46, 31, 8, 11 bzw. 1% nach einem Extraktionsdurchgang. Extrahiert man mehrmals nacheinander, so können sehr hohe Enantiomerüberschüsse erhalten werden; dreimaliges Extrahieren von **1** ergab bereits 95% ee.

Die Zusammensetzung (ee) der organischen Phase y und die der wässrigen Phase z werden durch die speziellen Enantiomerentrennungsgleichungen (a) bzw. (b) beschrieben:

$$y = [a - \{(x + a)^2 - bx\}^{1/2}] / x \quad (a)$$

$$z = [l - d + a - \{(x + a)^2 - bx\}^{1/2}] / (1 - x) \quad (b)$$

$$a = (\beta d + l) / (\beta - 1); b = 4\beta d / (\beta - 1)$$

ben. β ist der Verteilungskoeffizient für das (+)-Enantiomer, d und l bezeichnen die Molenbrüche des (+)- bzw. (–)-Enantiomers zu Beginn der Extraktion, x den entsprechenden Molenbruch der chiralen Base. Die Gleichungen (a) und (b) ermöglichen die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzungen y und z für beliebige d , l und x -Werte bei gegebenem β . Nimmt man an, daß die Konzentration des Racemats in der Lösung unendlich groß ist (oder die chirale Hilfsbase in katalytischen Mengen zugesetzt wird), so berechnet sich der Enantiomerüberschuß in der organischen Phase einer zu Beginn bereits teilweise aufgetrennten Probe $y = (\beta - 1) / (\beta + 1)$, die optische Ausbeute $OY = yx/d$, die optimale Menge an Hilfsbase $x_{\text{optimal}} = (\beta d - l) / (\beta - 1)$, vorausgesetzt, daß $1 / (\beta + 1) < d / \beta < \beta / (\beta + 1)$ ist. Für Racemate mit $d = l = 0.5$ hingegen ist $x_{\text{optimal}} = 0.5$ ^[2a, b].

Die maximal mögliche Auf trennung der Salze^[11], die mit dieser Methode in einem Schritt erreicht werden kann, hängt von der Selektivität des bevorzugten Salzes (Enantiomers) ab. β^p steht über die allgemeine Enantiomerengleichung (c)^[12] in Beziehung zu den Bildungskonstanten (k^p und k^n), den Molvolumina und den Polaritäten (δ^p und δ^n) der diastereomeren Salze, den Polaritäten der beiden Lö-

Selektive Extraktion durch Aussalzen – eine neue Methode zur Enantiomerentrennung chiraler Sulfinylcarbonsäuren und zur einfachen Bestimmung der optischen Reinheit**

Von József Rábai*

Obwohl die Herstellung enantiomerenreiner chiraler Verbindungen von großem Interesse ist, geht die Entwicklung neuer und wirtschaftlicher Methoden nur langsam voran^[1]. Bei der Synthese chiraler Verbindungen werden die Enantiomere häufig durch die Herstellung diastereomerer Salze getrennt^[2], und zwar für gewöhnlich durch fraktionierende Kristallisation dieser p- und n-Salze^[3]. Wir berichten hier über eine neue, optimierte Trennmethode, die selektive Extraktion durch Aussalzen (SOSE), zur Trennung von Mischungen nicht-kristallisierbarer diastereomerer Salze. Dieses Verfahren wird anhand der racemischen Carbonsäuren **1–5** vorgestellt^[4].

Die hier beschriebene Vorgehensweise verbindet die Vorteile der Methoden von Fogassy^[5], von Pope und Peachey^[6] sowie die der selektiven Extraktionstechnik von Newton und Shapiro^[7]. Zwei Äquivalente der racemischen Säure (\pm)-HA werden mit einem Äquivalent der enantiomerenreinen chiralen Base (–)-B und einem Äquivalent NaOH versetzt. Dabei bilden sich die diastereomeren Salze (–,–)-BHA (p-Salz) und (–,+)-BHA (n-Salz) sowie die Natriumsalze der enantiomeren Säure-Anionen (–)-NaA und (+)-NaA.

[*] Dr. J. Rábai
Department of Organic Chemistry
Eötvös University
Budapest – 112, POB 32
H-1518 (Ungarn)

[**] Diese Arbeit wurde von der Hungarian Academy of Sciences (OTKA 1234) gefördert. Der Autor dankt Dr. I. Kővesdi für die Durchführung von NMR-Messungen sowie Prof. E. Fogassy, Technische Universität Budapest, und Dr. I. T. Horváth, Exxon Corporate Research, Annandale, für wertvolle Diskussionen.

$$\ln \beta^p = \ln(k^p/k^n) + 2V(\delta^n - \delta^p)(\delta^* - \delta^*)/RT \quad (c)$$

und k^n), den Molvolumina und den Polaritäten (δ^p und δ^n) der diastereomeren Salze, den Polaritäten der beiden Lö-