

Zu einem Gemisch aus 0.02 mol Thiazoliumsalz<sup>12</sup> und 0.04 mol Natriumacetat in 200 ml Ethanol werden im Falle aliphatischer Aldehyde 0.2 mol Aldehyd und 0.1 mol Divinylsulfon in die heiße Lösung unter Rühren gemeinsam zuge tropft, während aromatische sowie heterocyclische Aldehyde sofort vollständig der Reaktionslösung zugegeben werden können, so daß nur noch die Doppelbindungskomponente zuge tropft werden muß. Durch 12 h Nachröhren unter Rückfluß, Eingießen der Reaktionslösung in Wasser und Extraktion mit Chloroform erhält man das entsprechende  $\gamma$ -Diketon, das durch Destillation oder Kristallisation gereinigt wird.

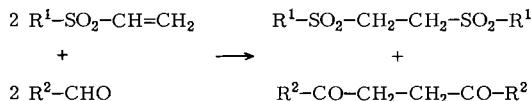


Tabelle 1. Beispiele für die Addition von aromatischen, heterocyclischen und aliphatischen Aldehyden an Divinylsulfon ( $R^1=CH_2=CH-$ ).

$R^2$	Ausb. [a]	Kp [°C/Torr] Fp [°C]	Lit. (Kp, Fp)
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	43	110/7	[3]: 53.5/0.1
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	56	75/0.3	[4]: 53
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	53	98/0.3	[5]: 100/0.4
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	63	68	[6]: 68.5
<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	61	76	
2-Furyl	75	131	[7]: 131
2-Thienyl	48	130–131	[8]: 131–132
Phenyl	46	143–144	[9]: 144

[a] Da keine Zwischenprodukte isoliert wurden, sind die Ausbeuten auf die Menge des Diketons (7) bezogen, also über alle drei zuvor formulierten Reaktionsstufen berechnet.

Eingegangen am 25. November 1977 [Z 890]

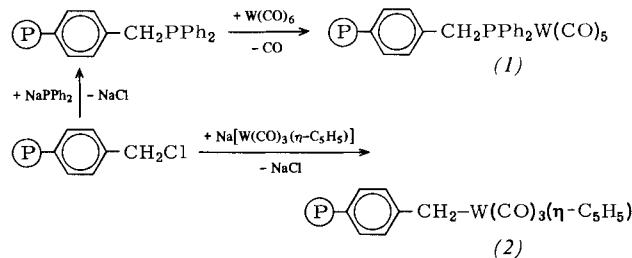
- [1] Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, 18. Mitteilung. – 17. Mitteilung: *H. Stetter, J. Nienhaus*, Chem. Ber., im Druck.
  - [2] *H. Stetter*, Angew. Chem. 88, 695 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 639 (1976).
  - [3] *W. B. Sudweeks*, J. Org. Chem. 40, 1131 (1975).
  - [4] *S. Yashihiko, I. Hashimoto, M. Ryang*, J. Org. Chem. 33, 2159 (1968).
  - [5] *G. Hooz, D. M. Gunn*, Chem. Commun. 1969, 139.
  - [6] *M. Larcheveque, G. Valette, T. Cuvigny*, Synthesis 1975, 256.
  - [7] *E. Niwa*, Chem. Ber. 102, 1443 (1969).
  - [8] *D. C. Owsley, M. J. Nelke, J. J. Bloomfield*, J. Org. Chem. 38, 901 (1973).
  - [9] *M. Scheidt, L. Knorr*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27, 1168 (1894).

# Olefin-Metathese mit polymer-gebundenen Wolfram-komplexen<sup>[1]</sup>

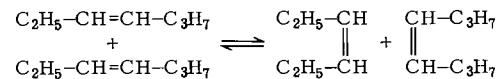
Von Siegfried Warwel und Peter Buschmeyer<sup>[\*]</sup>

Einfache Abtrennung homogener Übergangsmetall-Katalysatoren vom Substrat sowie Katalysator-Recyclingverfahren sind für technische Anwendungen von entscheidender Bedeutung. Zur Lösung solcher Probleme bietet sich die sogenannte Heterogenisierung von Übergangsmetallkomplexen, d. h. ihre Verknüpfung mit unlöslichen anorganischen oder organischen Trägern, an.

Wir haben erstmals polymer-gebundene Carbonylwolfram-Komplexe zur Metathese offenketiger Monoolefine verwendet. Die nach Pittman et al.<sup>[2]</sup>, ausgehend von einem kommerziellen Merrifield-Harz<sup>[3]</sup>, hergestellten Wolfram-Polymer-Komplexe (1) und (2)



metathesisierten nach Aktivierung mit  $i\text{BuAlCl}_2/\text{O}_2$  *trans*-3-Hepten bei Raumtemperatur selektiv bis zum Gleichgewicht



Anschließend wurde (1) oder (2) vom Cokatalysator und den Olefinen durch Filtration getrennt. Nach Waschen mit Methanol und Trocknung bei 25°C im Vakuum waren die Komplexkatalysatoren erneut benutzbar.

Der koordinativ an die polymere Matrix gebundene Wolframkomplex (1) erwies sich dabei als Depot-Katalysator: Der polymere Phosphan-Ligand dient als Speicher für eine koordinativ ungesättigte Wolfram-Spezies, die durch die Alkylaluminiumverbindung abgelöst wird und dann einen homogenen Katalysator für die Metathesereaktion bildet. (1) konnte deshalb nur wenige Male wiederverwendet werden (Abb. 1).

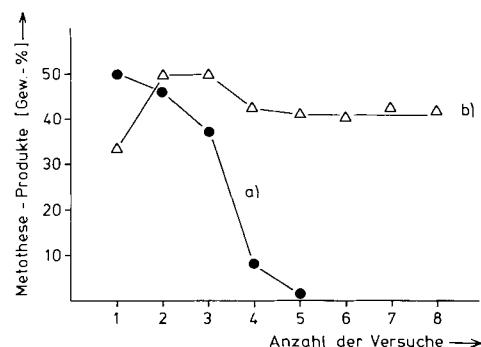


Abb. 1. Metathese von *trans*-3-Hepten mit polymer-gebundenen Wolfram-Komplexkatalysatoren – Abhängigkeit des Umsatzes von der Anzahl der Katalysator-Recyclingdurchgänge bei Verwendung von a) (1)/iBuAlCl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> und b) (2)/iBuAlCl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> im Verhältnis W:Al:O<sub>2</sub>:Olefin = 1:4:2:700 (22–24°C; 60 min pro Metathese-Reaktion).

Der kovalent an das Polymer gebundene Wolframkomplex (2) vereinigt hingegen die Vorteile homogener und heterogener Metathese-Katalysatoren: Aktivität und Selektivität unter milden Bedingungen einerseits sowie leichte Abtrennbarkeit von der Reaktionslösung, Regenerierungsfähigkeit und insbesondere mehrfache Wiederverwendbarkeit andererseits. Bei mehrfachem Recycling entspricht das Aktivitätsprofil von (2) dem echter heterogener Kontakte; nach einer geringen Anfangswirksamkeit (Versuch 1) wurde ein Maximum der Katalysatoraktivität beobachtet (Versuche 2 und 3), die sich dann auf einen konstanten Wert einpendelte (Versuche 4 bis 8).

Die Anwendungsbreite der Katalysatoren wurde an anderen offenkettigen Olefinen mit innenständiger Doppelbindung (*cis*- und *trans*-2-Hexen, *n*-Octen-Isomerengemisch) untersucht und bestätigt; auch die Cometathese dieser Olefine mit Vinylcyclohexen konnte erfolgreich durchgeführt werden. Durch die Entwicklung weiterer Komplexkatalysatoren mit Polymerliganden könnten sich neue Möglichkeiten zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Olefin-Metathese eröffnen.

[\*] Priv.-Doz. Dr. S. Warwel, Dipl.-Chem. P. Buschmeyer  
Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Technischen Hochschule  
Alte Maastrichter Straße 2, D-5100 Aachen

### Metathese von *trans*-3-Hepten mit (2)/iBuAlCl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

60 mg (2) (mit 9.3 % W) werden in einem trockenen, ca. 10 ml fassenden Schlenkgefäß (mit Septumsverschluß und Schwanzhahn) vorgelegt. Nach mehrfachem Evakuieren und Begasen mit Argon werden 2.06 g (21 mmol) *trans*-3-Hepten, das 15 Gew.-% Methylcyclohexan als GC-Standard enthält, sowie 0.12 mmol Isobutylaluminiumdichlorid (0.24 ml einer 0.5 M Lösung in Chlorbenzol) und 1.4 ml (0.06 mmol) O<sub>2</sub> mit Spritzen zudosiert und bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer durchmischt. Nach 60 min wird eine Probe der Reaktionslösung mit wenig CH<sub>3</sub>OH versetzt und gaschromatographisch analysiert (3-Hepten 67.0, 3-Hexen 14.6, 4-Octen 18.4 Gew.-%). (2) wird vom Rest durch Filtration abgetrennt, mit ca. 20 ml CH<sub>3</sub>OH gewaschen, bei 25°C im Vakuum getrocknet und erneut zur Metathese verwendet.

Eingegangen am 15. November,  
ergänzt am 15. Dezember 1977 [Z 891]

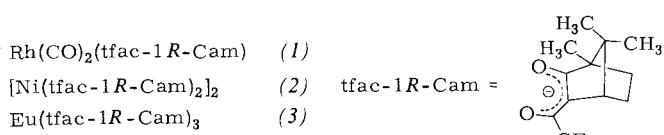
- [1] Olefin-Metathese, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 4. Mitteilung: *S. Warwel, A. Aivazidis, Chem.-Ztg. 101, 361 (1977)*.
  - [2] *G. O. Evans, C. U. Pittman Jr., R. McMillan, R. T. Beach, R. Jones, J. Organomet. Chem. 67, 295 (1974); C. U. Pittman Jr., R. F. Felis, ibid. 72, 399 (1974)*.
  - [3] Chlormethyliertes, mit ca. 2 % Divinylbenzol vernetztes Polystyrol (Cl-Gehalt: 5.1 %) der Fa. Merck-Schuchardt.

## Quantitative Enantiomerentrennung von *trans*-2,3-Epoxybutan durch Komplexierungschromatographie an einem optisch aktiven Nickel(II)-Komplex<sup>[\*\*]</sup>

Von Volker Schuria und Waldemar Bürkle<sup>[\*]</sup>

Enantiomere unterscheiden sich oft charakteristisch in ihren pharmakologischen und physiologischen Eigenschaften (Substrat-Rezeptor-Wechselwirkung). Es ist deshalb erwünscht, die Enantiomerenzusammensetzung chiraler Substrate schnell und quantitativ unter Umgehung von Derivatisierung und optischer Rotationsmessung direkt bestimmen zu können sowie die kinetischen und thermodynamischen Faktoren chiraler Differenzierung kennenzulernen.

Ein Verfahren hierfür bietet die von *Gil-Av* und *Feibush* eingeführte gaschromatographische Enantiomerentrennung an optisch aktiven stationären Phasen durch selektive Wasserstoffbrückenbindungs-Wechselwirkung<sup>[1]</sup>. Wir haben erstmalig die gaschromatographische Racematspaltung eines chiralen Olefins durch enantiospezifische  $\pi$ -Komplexierung an einer Rhodium(I)-Verbindung (1) beschrieben<sup>[2]</sup> und somit gezeigt, daß die schnelle und reversible Ligand-Metall-Wechselwirkung die für „chirales Erkennen“ in GC-Systemen notwendigen thermodynamischen Parameter aufweisen kann.

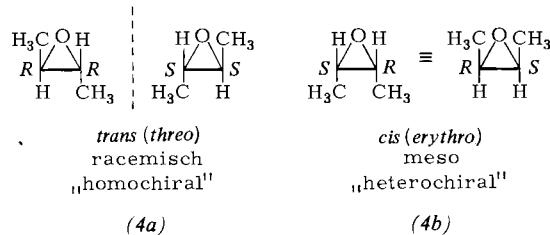


Wir haben jetzt die schon früher postulierte<sup>[3]</sup> Enantiomeren trennung chiraler  $\sigma$ -Donorsubstrate mit Elementen der Gruppen 5 und 6 an optisch aktivem dimerem Nickel(II)-bis(3-trifluoracetyl-1*R*-campherat) (2) am Beispiel der quantitativen

[\*] Univ.-Doz. Dr. V. Schurig, cand. chem. W. Bürkle  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Trennung von dissymmetrischem ( $C_2$ ) *E*-Dimethyloxiran (*trans*-2,3-Epoxybutan) (*4a*) nachgewiesen. Während unserer Untersuchungen berichteten Golding et al. über die (unvollständige) Enantiomerentrennung von Methyloxiran (Epoxypropan) (*5*) an dem Europium(III)-Komplex (*3*); eine Trennung von (*4a*) wurde jedoch nicht beobachtet<sup>[4]</sup>.



Bei der Chromatographie von (4a) an einer 200m-Kapillarsäule, die mit 1R-(2) in Squalan belegt wurde, erscheinen die spiegelbildlichen Isomere als zwei scharf getrennte Peaks (Abb. 1). Racemisches (5) wird durch 1R-(2) ebenfalls in die Antipoden getrennt. Die überraschend große Aufspaltung für (4a) ( $\alpha = 1.27$ , 50°C) ermöglicht die vollständige Trennung auch in kürzerer Zeit mit kürzeren Säulen<sup>[5]</sup>. Sie wurde durch Verwendung des racemischen Nickelkomplexes 1S,1R-(2) bewiesen, wobei Peakkoaleszenz für (4a) sowie für (5) eintritt. Mit dem hochselektiven Komplex (2) gelingt auch die Trennung der Diastereomere (4a) und (4b) (Abb. 1). In Übereinstimmung mit der größeren  $\pi$ -Komplexierungstendenz von *cis*-gegenüber *trans*-2-Buten mit (1)<sup>[6]</sup> zeigt auch die *cis*-Verbindung (4b) im Vergleich zum *trans*-Diastereomer eine weit-aus stärkere Koordination mit (2). Es ist bemerkenswert, daß die beobachtete Enantiomerenunterscheidung, deren Gibbs-Helmholtz-Parameter<sup>[3]</sup> noch untersucht werden, bereits durch enantiospezifische „Ein-Punkt“-Koordinationswechselwirkung erreicht wird<sup>[7]</sup>.

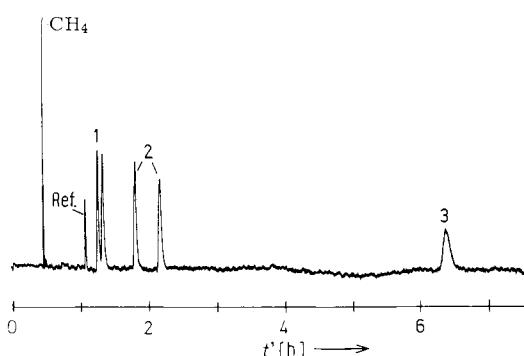


Abb. 1. Enantiomeren- und Diastereomeren trennung von (4) und (5) durch Komplexierungsgaschromatographie an 1R-(2) (0.15 m in Squalan) bei 50°C. 1: Peakauflösung (1:1) für (5), 2: Peakauflösung (1:1) für (4a), 3: (4b); Referenzstandard: Cyclohexan. Säule: 200 m  $\times$  0.5 mm Nickelkapillare, Trägergas: 2.1 ml/min N<sub>2</sub>, Split 1:50.

Die hier beschriebene Methode, die keine Derivatisierung und Substanzreinigung erfordert, eignet sich zur Bestimmung der Enantiomerenzusammensetzung beim Studium der Racemisierung, Retention oder Inversion sowie der asymmetrischen Induktion bei der Bildung oder Spaltung chiraler Substrate wie (4a) und (5). Die GC-Methode ist dabei der NMR-Methode (Verwendung chiraler Verschiebungsreagentien, z.B. (3)) an Einfachheit, Genauigkeit und Empfindlichkeit überlegen (erforderliche Substanzmenge  $10^{-9}$  g!). Der Nickelkomplex 1R-(2) ist leicht zugänglich<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 7. Dezember 1977 [Z 892]

- [1] E. Gil-Av, B. Feibush, Tetrahedron Lett. 1967, 3345; E. Gil-Av, J. Mol. Evol. 6, 131 (1975).