

In diesem Isomer besitzen die SO-Gruppen bei der allgemein beobachteten axialen Anordnung^[8] den maximal möglichen Abstand.

Arbeitsvorschrift

Zu 2.8 g S₈, gelöst in 800 ml reinem CH₂Cl₂, gibt man bei -20°C tropfenweise 139 ml CF₃CO₂H-Lösung^[2] (0.39 mmol CF₃CO₂H/ml; Molverhältnis S₈:CF₃CO₂H = 1:5). Nach 2 h Rühren wird 48 h auf -78°C gekühlt, das auskristallisierte farblose CF₃CO₂H auf einer kühlbaren Glasfritte (-30°C) abgetrennt und das Filtrat mit 500 ml *n*-Hexan von -20°C versetzt. Zur Kristallisation wird 14 Tage bei -50°C stehen gelassen. Das orangefarbene Rohprodukt (1.2–1.6 g) wird bei -30°C abfiltriert, in 1 l wasserfreiem CS₂ bei 0°C gelöst, filtriert und auf -78°C gekühlt, wobei 100–300 mg S₇O₂ (4–11 %) auskristallisieren.

Eingegangen am 1. Juni 1978 [Z 18]

- [1] 57. Mitteilung über Schwefel-Verbindungen. – 56. Mitteilung: R. Steudel, H.-J. Mäusle, Z. Naturforsch. A, im Druck.
- [2] R. Steudel, J. Steidel, Angew. Chem. 90, 134 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 134 (1978) und zit. Lit.
- [3] R. Steudel, J. Latte, Chem. Ber. 110, 423 (1977).
- [4] Massenspektrometer Varian MAT 311A, FDIFJ-Quelle (70 eV), Proben-temperatur 12°C; Raman-Spektrometer Cary 82, Krypton-Laser 647.1 nm, Proben-temperatur -100°C.
- [5] R. Steudel, F. Schuster, J. Mol. Struct. 44, 143 (1978).
- [6] R. Steudel, T. Sandow, Angew. Chem. 88, 854 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 772 (1976) und unveröffentlichte Messungen.
- [7] R. Steudel, Z. Naturforsch. B30, 281 (1975); aus den Spektren und Strukturen von S₇, S₈, S₁₂, S₇O, S₈O, BaS₃, Na₂S₄ und (NH₄)₂S₅ ergibt sich für kumulierte SS-Bindungen die Beziehung $\log d = 2.881 - 0.213 \cdot \log v$ (d in pm, v in cm⁻¹; Korrelationskoeffizient 0.99).
- [8] a) P. Luger, H. Bradaczek, R. Steudel, M. Rebsch, Chem. Ber. 109, 180 (1976); b) R. Steudel, R. Reinhardt, T. Sandow, Angew. Chem. 89, 757 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 716 (1977).

Vollständige Enantiomerentrennungen durch Chromatographie an Kartoffelstärke

Von Heinrich Hess, Günther Burger und Hans Musso^[*]

Bei mehreren chiralen Biphenylverbindungen^[1,2] und Aminosäurederivaten^[3] ließen sich durch Chromatographie an Kartoffelstärke mit wäßrigen Fließmitteln die Enantiomere in der Spitzen- und Endfraktion anreichern, in einigen Fällen daraus sogar in kleinen Mengen optisch rein gewinnen.

Jetzt wurde gefunden, daß man durch richtige Wahl des Puffersalzes, dessen Konzentration und pH-Wertes sowie der Temperatur in vielen Fällen an ca. 130 cm langen Säulen eine vollständige Enantiomerentrennung erreichen kann, die sich häufig, wie die Arbeitsvorschriften am Beispiel von (1) und (4a) zeigen, auch präparativ nutzen läßt. Die UV-spektroskopisch und polarimetrisch gemessenen Elutionsdiagramme (Abb. 1–3) erläutern einige Trennungen. Wie bei der 6,6'-Dinitrodiphenylsäure (1) die Trennleistung mit steigender Pufferkonzentration wächst, zeigt Abbildung 1. Beim *m*-verknüpften Trimer des Orcins (3) gibt es eine D,L- und eine *meso*-Form. Die Chromatographie an Kartoffelstärke sicherte die Zuordnung (Abb. 2)^[1c]. Bei den homologen Tetrameren (4)^[1c] werden die drei möglichen diastereomeren Racemate (4a)–(4c) glatt getrennt (Abb. 3)^[4]. Bei (4a) ist die präparative Trennung besonders einfach: man wäscht das (-)-Enantiomer mit Wasser durch eine relativ kurze Säule, wobei die (+)-Form praktisch hängen bleibt und sich mit steigendem Methanolzusatz eluieren läßt. In der Regel vermindert eine Temperaturerhö-

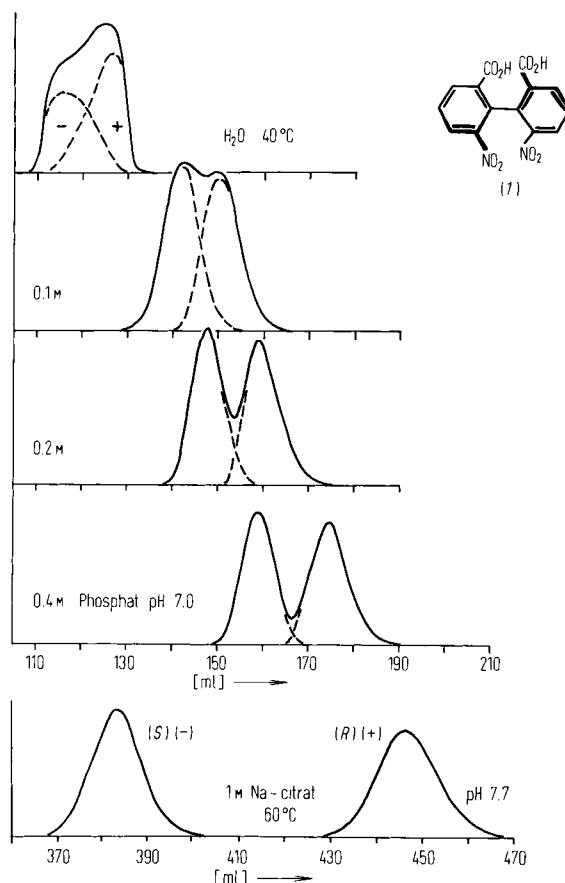


Abb. 1. Elutionsdiagramm für je 2 mg (+) und (-)-6,6'-Dinitrodiphenylsäure (1) an 1.6 cm × 135 cm-Säule.

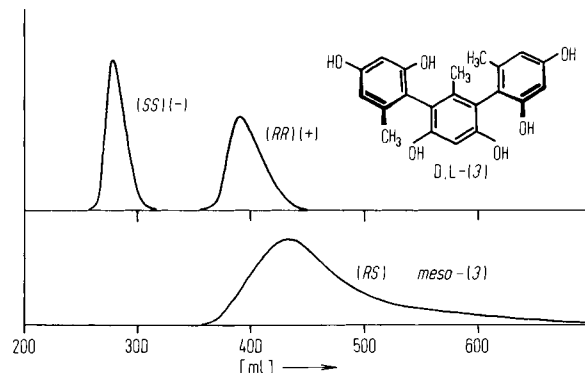
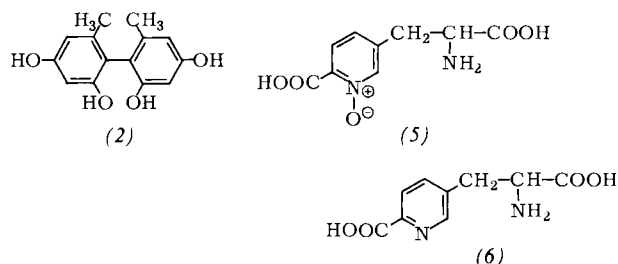


Abb. 2. Elutionsdiagramm für je 50 mg *rac*- und *meso*-Trimer (3) an 2 cm × 130 cm-Säule; 0.2 M Phosphatpuffer, pH = 7. Drehwerte und Ausbeuten der reinen Enantiomere siehe [1c].

hung die Schwanzbildung und verbessert damit die Trennung. Im Falle des 2,4,2',4'-Tetrahydroxy-6,6'-dimethylbiphenyl (2) beobachtet man bei unvollständiger Trennung eine Umkehr der Selektivität: bei 20°C wird das (R)-(+)-Enantiomer zuerst eluiert^[1b], bei 59°C das (S)-(-)-Enantiomer^[5].



[*] Dipl.-Chem. H. Hess, G. Burger, Prof. Dr. H. Musso
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Die für eine biogeneseähnliche Synthese des Muscaflavins^[6] benötigten Vorstufen, die *rac*. Carboxypyridyl-alaninderivate

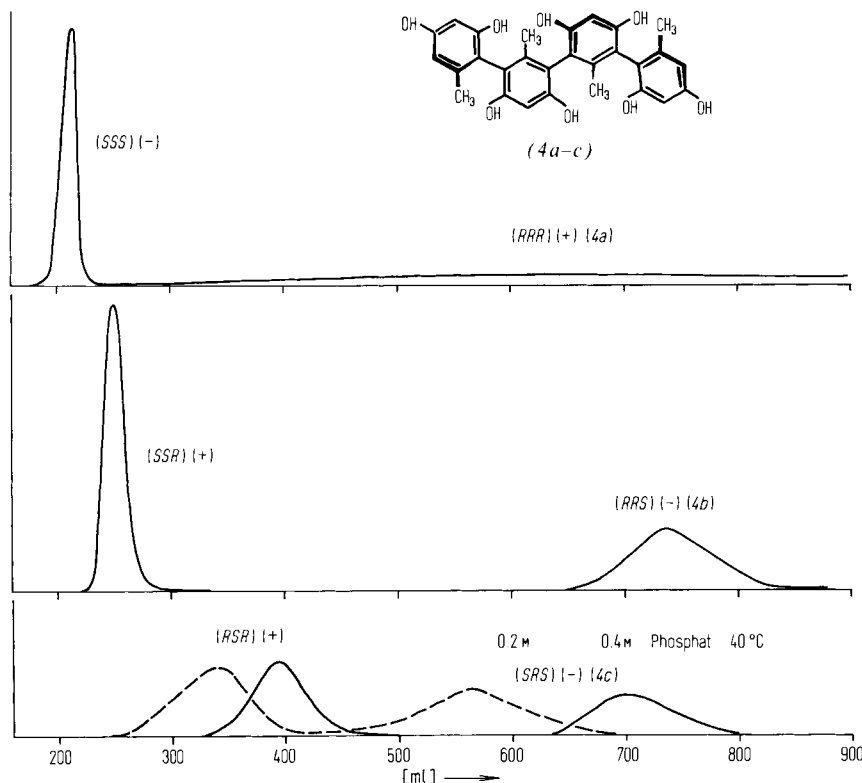


Abb. 3. Trennung der diastereomeren *rac*-Tetramere (4a)–(4c), je 2 mg; 1.6 cm × 134 cm-Säule; 0.2 M Phosphatpuffer, pH = 7.

(5) und (6)^[7], ließen sich analytisch an der Stärkesäule auf Anhieb zerlegen; die präparative Trennung macht wegen der geringen Säulenkapazität und der großen Menge Puffersalz noch Schwierigkeiten.

Zwei präparative Vorschriften zur Gewinnung optisch reiner Enantiomere von (1) und (4a) mögen demonstrieren, daß es sich lohnt, die Bedingungen für vollständige Enantiomereentrennungen an billigen Naturstoffen wie Kartoffelstärke zu suchen.

Arbeitsvorschriften

Trennung der Enantiomere von 6,6'-Dinitro-diphenylsäure (1): Eine Lösung von 500 mg (1) und 120 mg Natriumhydroxid in 5 ml 1.5 M Natriumcitratpuffer (pH = 7.9) wurde warm auf eine 5.2 cm × 136 cm-Säule gegeben und bei 80 °C mit dem gleichen Puffer eluiert (70 ml/h). Die Fraktionen von 5.60–6.61 l enthielten das reine (S)-(-), die von 6.74–7.85 l das reine (R)-(+)-Enantiomer. Die Zwischenfraktionen enthielten 1.2 % des eingesetzten Materials. Die (S)-(-) und die (R)-(+)-haltige Fraktion wurden jeweils mit 150 g Phosphorsäure/l Eluat auf pH = 4 angesäuert und mit Essigester extrahiert. Nach Umkristallisieren aus Wasser: 190 mg (S)-(-)-(1), Fp = 230–233 °C, $[\alpha]_D^{20} = -137.6^\circ$; 190 mg (R)-(+)-(1), Fp = 230–233 °C, $[\alpha]_D^{20} = +138^\circ$ (c = 1, Ethanol)^[8,9].

Trennung von (SSS)-(-) und (RRR)-(+)-2,4,2',4',2'',4'''-Octahydroxy-6,6',6'''-tetramethyl-*m,m*-quaterphenyl (4a): Eine Lösung von 200 mg (4a) in 40 ml heißem Wasser wurde auf eine 5.5 cm × 34 cm-Säule gegeben und bei Raumtemperatur mit Wasser eluiert (3 Fraktionen à 13 ml/h). Die Fraktionen 630–1080 ml enthalten das reine (-)-Enantiomer. Ab 900 ml wird dem Fließmittel im 600 ml-Vorratsgefäß kontinuierlich Methanol zugesetzt. Die Fraktionen 1700–2200 ml (70 % CH₃OH) enthalten das (+)-Enantiomer. Die Abdampfrückstände der jeweils vereinigten Fraktionen mußten zur Abtrennung von etwas löslicher Stärke an SiO₂-DC-Platten mit Essigester-Chloroform (7:3) gereinigt werden. Die herausgekratzten Zonen eluierte man mit Aceton und kristallisierte die Abdampfrückstände aus Ether-Chloroform bei 0 °C. (SSS)-(-)-(4a):

80 mg fast farblose Nadelbüschel, Fp = 277–279 °C; $[\alpha]_D^{20} = -6.8^\circ$ (c = 3.5, Ethanol); (RRR)-(+)-(4a): 60 mg (durch Autoxidation rosa gefärbt), Fp = 240–276 °C, $[\alpha]_D^{20} = +6.5^\circ$ (c = 3.5)^[9].

Eingegangen am 14. April 1978 [Z 19]

- [1] a) H. Musso, Chem. Ber. 91, 349 (1958); b) W. Steckelberg, M. Bloch, H. Musso, ibid. 101, 1510, 1519 (1968); c) R. K. Haynes, H. Hess, H. Musso, ibid. 107, 3733 (1974).
- [2] H. Krebs, H. Schumacher, Chem. Ber. 99, 1341 (1966).
- [3] H. Krebs, J. A. Wagner, J. Diewald, Chem. Ber. 89, 1875 (1956); W. Lautsch, D. Heinicke, Kolloid-Z. 154, 1 (1957).
- [4] Die absolute Konfiguration von (2)–(4) wurde durch chemische Korrelation von (1) abgeleitet [1b, 5].
- [5] H. Hess, Dissertation, Universität Karlsruhe 1978.
- [6] R. v. Ardenne, H. Döpp, H. Musso, W. Steglich, Z. Naturforsch. C 29, 637 (1974).
- [7] H. Barth, Dissertation, Universität Karlsruhe 1976.
- [8] Lit.-Fp = 231–233 °C; E. Späth, F. Keszler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69, 2725 (1936); $[\alpha]_D^{20} = +133.7^\circ$ (c = 2, Ethanol); A. W. Ingersoll, J. R. Little, J. Am. Chem. Soc. 56, 2123 (1934) [9].
- [9] Die $[\alpha]_D$ -Werte von (1) und (4a) nehmen mit steigender Konzentration und Temperatur deutlich ab; die Übereinstimmung unter genau gleichen Bedingungen ist sehr gut.

Konformationsinduzierte Stereospezifität bei der mehrfachen Epoxidation von *syn*-9-Chlor-*cis*-bicyclo[6.1.0]-nona-2,4,6-trien^[**]

Von A. G. Anastassiou und R. L. Mahaffey^[*]

Bei Arbeiten im Zusammenhang mit unserer Suche nach neuartigen nichtbenzenoiden aromatischen Verbindungen^[1] und speziell mit der Synthese von Monohetero- und Polyheteroannulenyl-Ionen stellten wir einige polycyclische Vorläufer

[*] Prof. Dr. A. G. Anastassiou, Dr. R. L. Mahaffey
Department of Chemistry, Syracuse University
Syracuse, New York 13210 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society unterstützt.