

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)<sup>[7]</sup>, 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 Enantiomertrennungen 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)<sup>[8,9]</sup>.

**Trennung von (SSS)-(-) und (RRR)-(+)-2,4,2',4',2'',4'''-Octahydroxy-6,6',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 % CH<sub>3</sub>OH) enthalten das (+)-Enantiomer. Die Abdampfrückstände der jeweils vereinigten Fraktionen mußten zur Abtrennung von etwas löslicher Stärke an SiO<sub>2</sub>-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)<sup>[9]</sup>.

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.

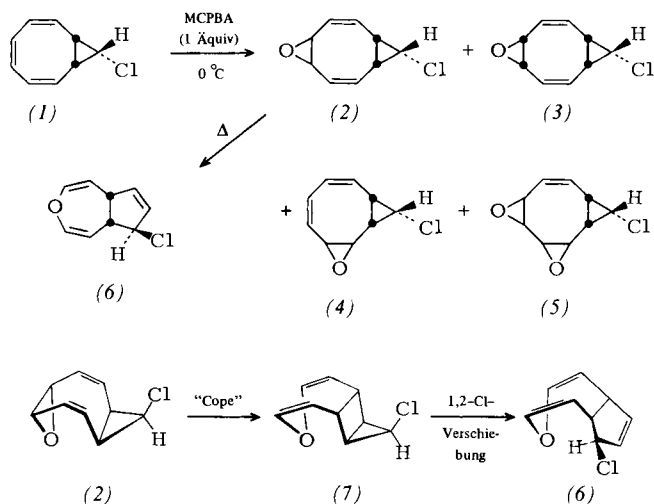
#### Konformationsinduzierte Stereospezifität bei der mehrfachen Epoxidation von *syn*-9-Chlor-*cis*-bicyclo[6.1.0]-nona-2,4,6-trien<sup>[\*\*]</sup>

Von A. G. Anastassiou und R. L. Mahaffey<sup>[\*]</sup>

Bei Arbeiten im Zusammenhang mit unserer Suche nach neuartigen nichtbenzenoiden aromatischen Verbindungen<sup>[1]</sup> 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.



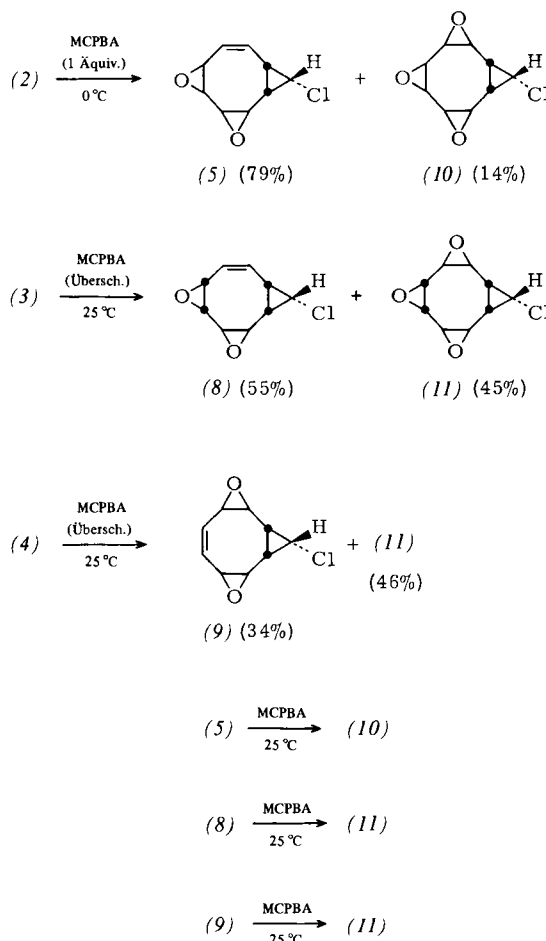
Scheme 1

durch selektive Epoxidation von einer oder mehreren Doppelbindungen in *syn*-9-Chlor-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (1) dar. (1) ist ein Molekül, dessen „Brücken“-Substituent sich möglicherweise mit Anionen- oder Kationenunterstützung abspalten läßt. Durch unsere Wahl des sterisch gespannten, gestreckten *syn*-Epimers vor der flexibleren *anti*-Verbindung versuchten wir, die Bildung unerwünschter Stereoisomerenmischungen bei den diversen Reaktionsschritten zu minimieren.

Längeres Stehenlassen (5 Tage) von (1) mit der äquivalenten Menge *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei ca.  $0^\circ\text{C}$  führte in 84 % Ausbeute (78 % Umsatz) zu einer Mischung aus vier Bestandteilen<sup>[2]</sup>: den beiden symmetrischen ( $^1\text{H}$ -NMR) Monoepoxiden (2) (50%) ( $\text{Fp}=71\text{--}72^\circ\text{C}$ )<sup>[3]</sup> und (3) (20%) ( $\text{Fp}=92.5\text{--}93.5^\circ\text{C}$ )<sup>[3]</sup>, dem unsymmetrischen Monoepoxid (4) (8%) (flüssig)<sup>[3]</sup> und dem unsymmetrischen Diepoxid (5) (22%) ( $\text{Fp}=87.5\text{--}88.5^\circ\text{C}$ )<sup>[3]</sup>. Die stereochemische Zuordnung, die aus den Formeln (2) und (3) hervorgeht, wurde  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch getroffen (Abb. 1). Chemisch wurde diese Zuordnung wie folgt gesichert: durch die Fähigkeit des *trans*-Isomers (2), sich beim Erhitzen auf  $100^\circ\text{C}$  ( $\Delta G^\ddagger = 28.5 \text{ kcal/mol}$ )<sup>[4]</sup> schnell und sauber in (6) umzulagern

und die völlige Beständigkeit des *cis*-Isomers (3) gegenüber jeglicher Bindungsverschiebung beim längeren Erhitzen auf  $140^\circ\text{C}$ . Der „chemische“ Unterschied zwischen (2) und (3) läßt sich dadurch erklären, daß nur die *trans*-Verbindung (2) eine gegenüber dem achthgliedrigen Ring „gefaltete“ Oxiranfunktion enthält. Sie besitzt demnach die richtige Anordnung für eine „Cope“-Umlagerung<sup>[5]</sup> zu (7) (nicht beobachtet)<sup>[6]</sup>, das als Zwischenstufe der Umlagerung von (2) in (6)<sup>[7]</sup> auftreten muß (Schema 1).

Stehenlassen von (2), (3) und (4) mit MCPBA bei Raumtemperatur führt zur Bildung der in Schema 2 gezeigten Di- und Triepoxide. Die Strukturen dieser Verbindungen, die offensichtlich für eine (vielleicht sogar direkte) Umwandlung in die gewünschten Di- und Trioxaannulenyli-Ionen geeignet sind, wurden durch völlig konsistente spektroskopische Daten gesichert.



Scheme 2

Die Diepoxide (5), (8) und (9) entstehen stereospezifisch aus ihren monofunktionellen Vorläufern (2), (3) bzw. (4), und zwar durch *exo*-Addition des Sauerstoffs. Für die Entstehung der Triepoxide (10) und (11) aus den entsprechenden Diepoxiden gilt das gleiche. Es sei jedoch angemerkt, daß die *exo*-Addition per se nicht als Voraussetzung für die stereospezifische Bildung eines Produkts genügt und daß diese nur dann erwartet werden kann, wenn ein Reaktant starr in einer spezifischen nichtplanaren Anordnung vorliegt; ein Beispiel ist die „gestreckte“ Form von (1). Im hier besprochenen Fall kommt demnach die Stereospezifität der Produktbildung nur durch den Einfluß der Konformation der Ausgangsstoffe zustande<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 7. Juni 1978 [Z 20]

[1] Übersicht siehe A. G. Anastassiou, Pure Appl. Chem. 44, 691 (1975).

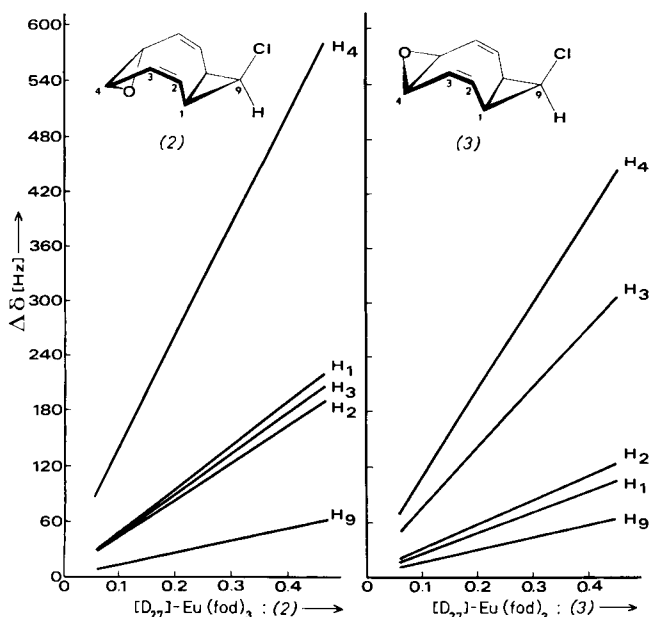


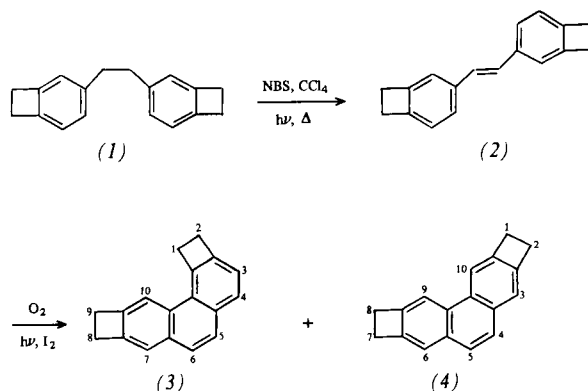
Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebung  $\Delta\delta$  nach niedriger Feldstärke in Abhängigkeit vom Molverhältnis  $[\text{D}_{27}]\text{-Eu(fod)}_3$ : *trans*-Monoepoxid (2) (links) und  $[\text{D}_{27}]\text{-Eu(fod)}_3$ : *cis*-Monoepoxid (3) (rechts).

- [2] Die Mischung wurde durch Säulenchromatographie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bei ca.  $-15^\circ\text{C}$  vollständig zerlegt. Anschließend wurden die Flüssigkeiten durch Destillation und die Feststoffe durch Umkristallisation gereinigt.
- [3] Gesichert durch  $^1\text{H}$ -NMR-, UV-, IR- und Massenspektroskopie.
- [4] Berechnet aus der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch beobachteten Geschwindigkeit der Abnahme von (2).
- [5] Die Notwendigkeit einer „gefalteten“ Geometrie für die „Cope“-Umlagerung eines *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triens wurde vor einigen Jahren erkannt; A. G. Anastassiou, R. C. Griffith, J. Am. Chem. Soc. 93, 3083 (1971).
- [6] Thermolyse des Dioxo-Analogon von (2) zu einem Analogon von (7) siehe A. G. Anastassiou, E. Reichmanis, J. Org. Chem., im Druck.
- [7] Die *syn*-Anordnung des Chloratoms in (7) macht es für die Cyclopropan-unterstützte 1,2-Verschiebung leicht zugänglich. Siehe dazu R. B. Woodward, R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970, Kap. 5, S. 46 ff.; The Conservation of Orbital Symmetry. Verlag Chemie, Weinheim/Academic Press, New York 1970, Kap. 5, S. 46 ff.
- [8] Es sei angemerkt, daß *exo*-Epoxidation der hypothetischen Konformere, die sich von den hier beschriebenen Mono- und Diepoxiden durch die Anordnung der Cyclopropangruppierung unterscheiden, zu Stereoisomeren der hier erhaltenen Di- und Triepoxide führen sollte.

## 1,2,8,9-Tetrahydrodicyclobuta[*b,g*]phenanthren und 1,2,7,8-Tetrahydrodicyclobuta[*b,h*]phenanthren, potentiell carcinogene aktivierte Kohlenwasserstoffe<sup>[\*\*]</sup>

Von P. Perkins und K. P. C. Vollhardt<sup>[\*]</sup>

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe werden im Zusammenhang mit der Krebsentstehung durch Schadstoffe in der Umwelt<sup>[1]</sup> und dem Mechanismus der Kohlehydrierung<sup>[2]</sup> erneut intensiv untersucht. Wir befassen uns derzeit mit dem Einfluß, den die Anellierung mehrerer gespannter Ringe<sup>[3]</sup> auf die Eigenschaften polycyclischer Arene ausübt, und beschreiben jetzt die Synthese der Titelverbindungen (3) und (4), der ersten isomeren doppelt aktivierten Glieder dieser Reihe. Verbindung (3) ist zugleich das erste Beispiel eines benzenoiden Kohlenwasserstoffs, bei dem die Mutagenität auf der Aktivierung durch gespannte Ringe beruht.



Die cobaltkatalysierte Trimerisierung<sup>[4]</sup> von 1,5-Hexadiin (*n*-Octan,  $126^\circ\text{C}$ , stark verdünnt) ergab (1)<sup>[5]</sup> in 55 % Ausbeute. Durch photolytische Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid in siedendem  $\text{CCl}_4$  entstand das *trans*-Stilben-Derivat (2) (farblose, etwas luftempfindliche Kristalle)<sup>[6, 7]</sup>. Die iodkatalysierte oxidative Photocyclisierung<sup>[8]</sup> von (2) lieferte ein 2:1-Gemisch der gewünschten aktivierten Phenanthrene (3) und (4), die sich gaschromatographisch trennen ließen

[\*] P. Perkins, Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt  
Department of Chemistry, University of California und Materials and Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory  
Berkeley, California 94720 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society, vom National Institute of Health (CA-20713), von der National Science Foundation, der Chevron Research Company, der A. P. Sloan Foundation und der Pressure Chemical Corporation unterstützt. Wir danken Ms. L. M. Donahue für die Mutagenitätsuntersuchungen.

( $0.7\text{ cm} \times 168\text{ cm}$ -Al-Säule, 5 % SE-30 auf 60/80 Chrom-W-Aw,  $220^\circ\text{C}$ ), farblose, luft- und wärmeempfindliche Kristalle<sup>[6, 7]</sup>. Die Elektronenspektren von (3) und (4) zeigen beim Vergleich mit dem Spektrum des Stammsystems Phenanthren als Folgen der Anellierung zunehmend bathochrome Verschiebungen und erhöhte Extinktionskoeffizienten (Abb. 1). Beim Isomer (3) mit der größeren „Einbuchtung“ ist der Effekt

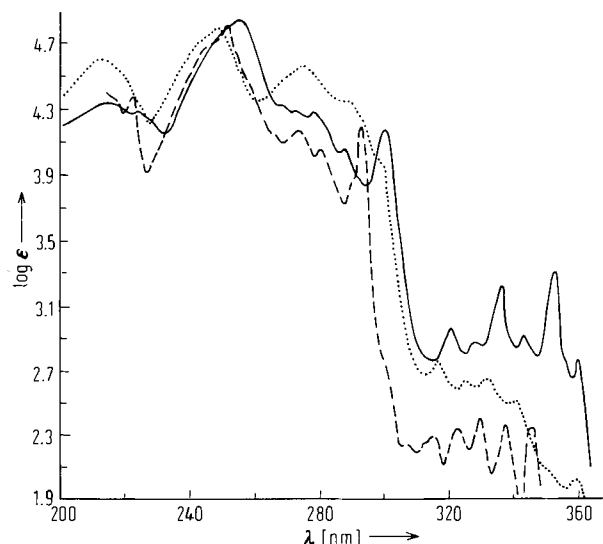
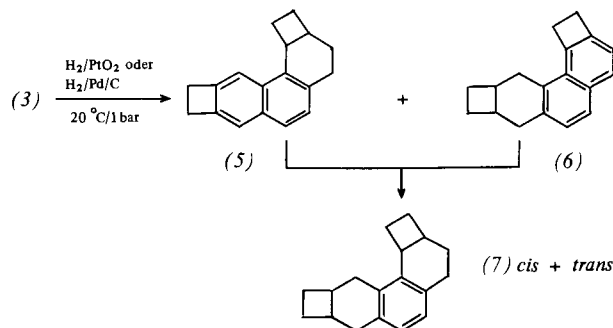


Abb. 1. Elektronenspektren von (3) (---), (4) (···) und Phenanthren (—) in Cyclohexan.

besonders ausgeprägt. In Verbindung (3) ist auch das Proton  $\text{H}^{10}$ , das sich an der Einbuchtung befindet, ungewöhnlich stark abgeschirmt ( $\delta = 7.88$ )<sup>[7]</sup>; zum Vergleich:  $\text{H}^4$  in Phenanthren ( $\delta = 8.62$ ) und  $\text{H}^4$  in 2,3,5,6-Tetramethylphenanthren ( $\delta = 8.47$ , berechnet<sup>[9]</sup>). Dies spiegelt vermutlich die fehlende sterische Entschirmung durch das zweite Proton an der Einbuchtung ( $\text{H}^5$  in Phenanthren) sowie das Zurückbiegen des Methylensubstituenten zum kleinen Ring wider. Die Differenz zwischen beobachtetem und berechnetem Wert ( $\Delta\delta = 0.59$ ) könnte ein Maß für den sterischen Effekt in der Einbuchtung des Phenanthrenmoleküls sein<sup>[10]</sup>.

Die Aktivierung durch die gespannten kleinen Ringe äußert sich im chemischen Verhalten von (3) und (4). So wird (3) z. B. unter milden Bedingungen schnell und ausschließlich an den äußeren Ringen hydriert, und zwar schrittweise über die Tetrahydroderivate (5) und (6) (durch Charge-Transfer-Chromatographie<sup>[11]</sup> abtrennbar) zu einer Mischung aus etwa gleichen Teilen der Isomere von (7)<sup>[6]</sup>. Phenanthren dagegen



wird nur unter Druck und auch nur in der K-Region hydriert<sup>[12]</sup>. Bei konkurrierenden Hydrierungen erwies sich (3) als doppelt so reaktiv wie (4), was aufgrund von Argumenten über die Bindungsfixierung auch erwartet werden kann. Die Vorstufe (1) wird über  $\text{PtO}_2$  oder  $\text{Pd/C}$  (Raumtemperatur, 1 bar) nur sehr langsam hydriert.