

- [1] K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiß, *Angew. Chem.* 75 (1963) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 393.
[2] A. Betz, H. Schäfer, A. Weiß, R. Wulf, *Z. Naturforsch.* B 23 (1968) 878.
[3] J. Evers, A. Weiß, *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 549.
[4] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiß, *Z. Naturforsch.* B 34 (1979) 524.
[5] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiß, *Angew. Chem.* 89 (1977) 673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 659; *ibid.* 90 (1978) 562 bzw. 17 (1978) 538.
[6] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiß, *Z. Naturforsch.* B 32 (1977) 1352; *ibid.* 35 (1980) 397.
[7] J. Evers, G. Oehlinger, H. R. Ott, *J. Less-Common Met.* 69 (1980) 389.
[8] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 313 (1961) 90.
[9] I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 328 (1964) 283.
[10] R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 197.
[11] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* 10 (1977) 73.

Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten der Radikale $1^{\bullet\bullet}$ – $3^{\bullet\bullet}$.

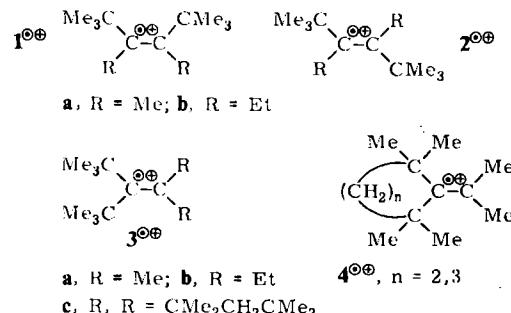
Radikal	Oxidationsmethode [a]	T [°C]	$\alpha_{\text{CMe}_3}^{\text{H}}$ [G]	$\alpha_{\text{R}}^{\text{H}}$ [G]
$1^{\bullet\bullet}$	A	– 85	1.7 (6 H)	14.2 (6 H)
$1^{\bullet\bullet}$	B	– 90	1.6 (6 H)	23.0 (2 H) 1.6 (2 H)
$2^{\bullet\bullet}$	B	– 110 bis – 40	0.65 (18 H) [b]	14.8 (6 H) [b]
$2^{\bullet\bullet}$	B	– 61	0.65 (18 H)	15.9 (2 H) [c] 9.3 (2 H) [c]
$3^{\bullet\bullet}$	A, B	– 90	2.5 (6 H)	12.5 (6 H)
$3^{\bullet\bullet}$	B	– 45	0.87 (18 H)	12.5 (6 H)
$3^{\bullet\bullet}$	B	– 110	2.5 (6 H)	13.2 (2 H) [c] 9.5 (2 H) [c]
$3^{\bullet\bullet}$	A	– 88	2.9 (6 H)	–

[a] A: elektrochemisch, B: mit AlCl_3 . [b] Diese Daten wurden irrtümlich $3^{\bullet\bullet}$ zugeordnet [10]. Inzwischen haben wir gefunden, daß $3^{\bullet\bullet}$ in Gegenwart von AlCl_3 zu $2^{\bullet\bullet}$ isomerisiert. [c] Linienbreiteneffekte durch behinderte Rotation der Ethylgruppen.

Behinderte Rotation von *tert*-Butylgruppen in Radikalkationen hochsubstituierter Alkene*

Von Horst Eierdanz, Siegfried Potthoff, Rudolf Bolze und Armin Berndt*

Behinderte Rotation von *tert*-Butylgruppen, die an sp^2 -C-Atome gebunden sind, wurde bisher nur bei 1,8-Di-*tert*-butylnaphthalinen beobachtet^[1] und für Z-1,2-Di-*tert*-butylethen **1** ($\text{R} = \text{H}$) nach Kraftfeldrechnungen vorhergesagt^[2,3]. Wir beschreiben hier mit den Radikalkationen $1^{\bullet\bullet}$ und $3^{\bullet\bullet}$ die ersten Beispiele für behinderte Rotation sp^2 -C-gebundener Z-vicinaler und geminaler *tert*-Butylgruppen.



Die Radikale $1^{\bullet\bullet}$ – $3^{\bullet\bullet}$ wurden durch elektrochemische Oxidation der entsprechenden Alkene^[7] an einer Goldspirelle als Anode (Platindraht als Gegenelektrode) oder durch Oxidation mit AlCl_3 in Dichlormethan bei –80 bis –100°C erzeugt. Die ESR-Kopplungskonstanten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

In den Radikalen $1^{\bullet\bullet}$ und $3^{\bullet\bullet}$ führen bei tiefen Temperaturen nur sechs der achtzehn *tert*-Butylprotonen zu einer Aufspaltung im ESR-Spektrum. Nur $3^{\bullet\bullet}$ ist so beständig, daß es auch im Temperaturbereich des mittleren und raschen Austauschs der sechs mit den übrigen zwölf γ -Protonen untersucht werden kann. Die Analyse der ESR-Spektren von $3^{\bullet\bullet}$ (Abb. 1) liefert eine Rotationsbarriere von $E_A = 4.7 \text{ kcal/mol}$ ^[11]. Daß es sich bei dem Phänomen um eine behinderte Rotation der *tert*-Butylgruppen und nicht der Methylgruppen wie im Neopentylradikal^[12] handelt, konnten wir durch Ersatz einer der sechs Methylgrup-

pen der *tert*-Butylgruppen in $3^{\bullet\bullet}$ durch eine Trideuterio-methylgruppe beweisen. Das ESR-Spektrum dieses Radikals zeigt bei –90°C eine Aufspaltung durch sechs *tert*-Butylprotonen, bei behinderter Rotation der Methylgruppen ist eine Aufspaltung durch nur fünf *tert*-Butylprotonen zu erwarten^[13].

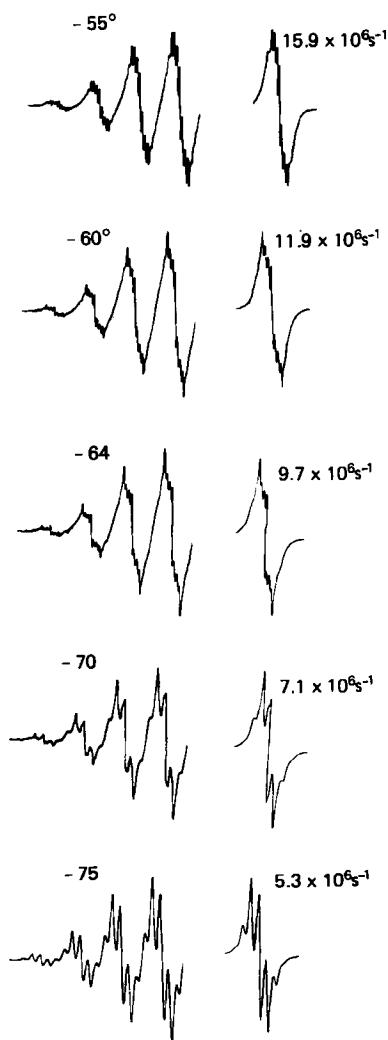


Abb. 1. Tieffeldhälften der ESR-Spektren von $3^{\bullet\bullet}$ bei verschiedenen Temperaturen (links) und Simulationen der zentralen Multipletts mit den zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten des Austauschs (rechts).

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. H. Eierdanz, S. Potthoff, Dr. R. Bolze
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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

Die behinderte Rotation der *tert*-Butylgruppen in $3^{\circ}\Theta$ paßt zu den relativ hohen Barrieren der Ringinversion, die wir kürzlich bei den Radikalen $4^{\circ}\Theta$ nachgewiesen haben^[10,14].

Die bis -110°C freie Rotation der *tert*-Butylgruppen der zu $1^{\circ}\Theta$ isomeren Radikale $2^{\circ}\Theta$ von *E*-1,2-Di-*tert*-butylalkenen zeigt, daß behinderte Rotation sp^2 -C-gebundener *tert*-Butylgruppen nur bei enger Nachbarschaft (1,1-, *Z*-1,2- bzw. „*endo*“-1,3-Stellung bei $3^{\circ}\Theta$, $1^{\circ}\Theta$ bzw. 1,8-Di-*tert*-butylnaphthalinen) der *tert*-Butylgruppen auftritt. Dieser Befund steht in Einklang mit der Annahme einer korrelierten Rotation^[2] der beiden *tert*-Butylgruppen.

Eingegangen am 15. März,
ergänzt am 24. Mai 1984 [Z 760]

Dünnschichtchromatographische Enantiomerentrennung mittels Ligandenaustausch

Von Kurt Günther, Jürgen Martens* und Maren Schickedanz

Gas^[1] und Flüssigkeitschromatographie^[2] sind heute die Methoden der Wahl zur Trennung enantiomerer organischer Verbindungen in der Analytik. Diese Verfahren erfordern jedoch einen erheblichen apparativen Aufwand und teilweise eine Derivatisierung der Proben. Chirale Aminosäuren gewinnen zunehmend an Bedeutung als Bausteine für die Herstellung biologisch aktiver Peptide, in der asymmetrischen Synthese^[3] und als Pharmaka^[4]. Deshalb ist eine einfache und schnelle Methode zur Kontrolle der optischen Reinheit wünschenswert.

Eine mit hydrophobierter Kieselsäure beschichtete Glasplatte (RP 18 - TLC) wird in eine 0.25proz. Kupfer(II)acetat-Lösung (Methanol:Wasser = 1:9, v/v) eingetaucht (1 min) und anschließend getrocknet. Dann taucht man diese Platte in eine 0.8proz. methanolische Lösung des chiralen Selektors (1 min). Als Selektor eignet sich (2*S*,4*R*,2*R*)-4-Hydroxy-1-(2-hydroxydodecyl)prolin **1**^[5]. Nach dem Trocknen an der Luft ist die Platte zur Enantiomerentrennung gebrauchsfertig. Mit den so imprägnierten

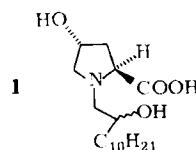
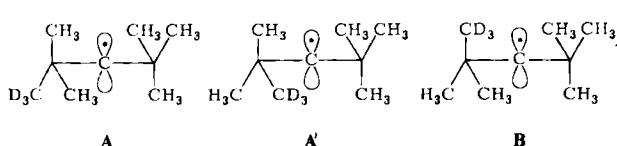


Tabelle 1. Dünnschichtchromatographische Enantiomerentrennung von Aminosäuren [a].

Aminosäure	<i>R</i> ₁ -Wert (Konfiguration)	Laufmittel [b]
Isoleucin	0.37 (2 <i>R</i> ,3 <i>R0.44 (2<i>S</i>,3<i>S</i>)</i>	A
Phenylalanin	0.38 (<i>R</i>) 0.45 (<i>S</i>)	A
Tyrosin	0.26 (<i>S</i>) 0.34 (<i>R</i>)	B
Tryptophan	0.39 (<i>R</i>) 0.45 (<i>S</i>)	A
Prolin	0.40 (<i>R</i>) 0.59 (<i>S</i>)	B
Glutamin	0.37 (<i>S</i>) 0.53 (<i>R</i>)	A
3-Thiazolidin-4-carbonsäure	0.42 (<i>S</i>) 0.52 (<i>R</i>)	A

[a] Laufstrecke 14 cm. Kammersättigung. [b] A: Methanol/Wasser/Acetonitril = 50/50/200 (vvv); B: Methanol/Wasser/Acetonitril = 50/50/30 (vvv).

Platten gelang uns eine dünnschichtchromatographische Enantiomerentrennung mittels Ligandenaustausch: Je-weils 2 μL der racemischen α -Aminosäuren in Tabelle 1 wurden in 1proz. Lösung auf die DC-Platte aufgetragen und mit dem angegebenen Laufmittel entwickelt (30–45 min). Nach Trocknung werden die Flecken mit 0.1proz. Ninhydrin-Reagens sichtbar gemacht. Die Trennung der Enantiomere gelingt so gut, daß eine Bestimmung des jeweiligen Antipoden im Spurenbereich möglich ist, wobei



Bei behinderter Rotation der Methylgruppen würden nur fünf Protonen zur Aufspaltung führen, da ein Deuterium der CD_3 -Gruppe stets die Position einnimmt, die zur Kopplung geführt hätte.

[14] Die Ähnlichkeit von $3^{\circ}\Theta$ und $4^{\circ}\Theta$ spiegelt sich auch in der Größe der ESR-Kopplungskonstanten der γ -Protonen (2.3 und 2.5 G bei $4^{\circ}\Theta$, 2.5–2.9 G bei $3^{\circ}\Theta$) wider.

[*] Dr. J. Martens [*], Dr. K. Günther, M. Schickedanz
Fachbereich Forschung Chemie
Degussa AG
Postfach 1345, D-6450 Hanau 1

[+] Neue Adresse: Unternehmensplanung und -entwicklung
Degussa AG
Postfach 110533, D-6000 Frankfurt am Main 11