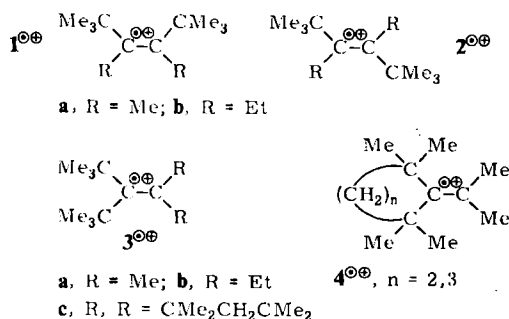


- [1] K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiß, *Angew. Chem.* 75 (1963) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 393.
 [2] A. Betz, H. Schäfer, A. Weiß, R. Wulf, *Z. Naturforsch. B* 23 (1968) 878.
 [3] J. Evers, A. Weiß, *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 549.
 [4] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiß, *Z. Naturforsch. 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.

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 (R = H) nach Kraftfeldrechnungen vorhergesagt^[2,3]. Wir beschreiben hier mit den Radikalkationen $1^{\oplus\oplus}$ und $3^{\oplus\oplus}$ die ersten Beispiele für behinderte Rotation sp^2 -C-gebundener *Z*-vicinaler und geminaler *tert*-Butylgruppen.



Die Radikale $1^{\oplus\oplus}$ – $3^{\oplus\oplus}$ wurden durch elektrochemische Oxidation der entsprechenden Alkene^[7] an einer Goldspirale als Anode (Platindraht als Gegenelektrode) oder durch Oxidation mit AlCl₃ in Dichlormethan bei –80 bis –100°C erzeugt. Die ESR-Kopplungskonstanten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

In den Radikalen $1^{\oplus\oplus}$ und $3^{\oplus\oplus}$ führen bei tiefen Temperaturen nur sechs der achtzehn *tert*-Butylprotonen zu einer Aufspaltung im ESR-Spektrum. Nur $3a^{\oplus\oplus}$ 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 $3a^{\oplus\oplus}$ (Abb. 1) liefert eine Rotationsbarriere von $E_A = 4.7$ 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-

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

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

[a] A: elektrochemisch, B: mit AlCl₃. [b] Diese Daten wurden irrtümlich $3a^{\oplus\oplus}$ zugeordnet [10]. Inzwischen haben wir gefunden, daß $3a$ in Gegenwart von AlCl₃ zu $2a$ isomerisiert. [c] Linienbreiteneffekte durch behinderte Rotation der Ethylgruppen.

pen der *tert*-Butylgruppen in $3a^{\oplus\oplus}$ durch eine Trideuteriomethylgruppe 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].

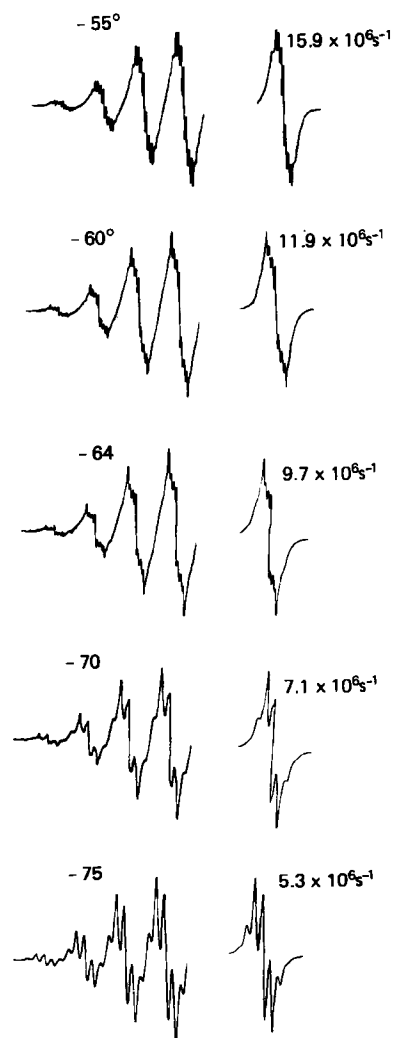


Abb. 1. Tieffeldhälften der ESR-Spektren von $3a^{\oplus\oplus}$ bei verschiedenen Temperaturen (links) und Simulationen der zentralen Multipletts mit den zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten des Austauschs (rechts).

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

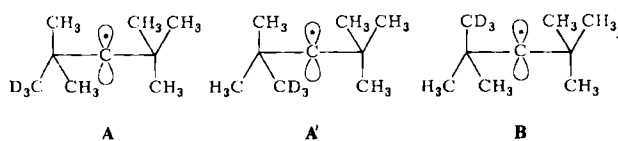
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

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

Die bis -110°C freie Rotation der *tert*-Butylgruppen der zu $1^{\circ\oplus}$ isomeren Radikale $2^{\circ\oplus}$ von *E*-1,2-Di-*tert*-butylalkenen zeigt, daß behinderte Rotation $\text{sp}^2\text{-C}$ -gebundener *tert*-Butylgruppen nur bei enger Nachbarschaft (1,1-, *Z*-1,2- bzw. „endo“-1,3-Stellung bei $3^{\circ\oplus}$, $1^{\circ\oplus}$ bzw. 1,8-Di-*tert*-butyl-naphthalinen) 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]

- [1] J. E. Anderson, R. W. Franck, W. L. Mandella, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4608.
 [2] R. B. Nachbar, Jr., C. A. Johnson, K. Mislow, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 4829.
 [3] Behinderte Rotation anderer $\text{sp}^2\text{-C}$ -gebundener Alkylgruppen, z. B. in Alkenen oder ihren Radikalkationen: $(\text{CH}_2)_2\text{CCH}_3$ [4a], $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ [4b, 5], $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ [4c, d], $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ [4e], CH_2CH_3 [6] und Tabelle 1.
 [4] a) T. Loerzer, R. Gerke, W. Lüttke, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5861; b) D. S. Bomse, T. H. Morton, *ibid.* 1975, 781; O. Ermer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 998; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1353; c) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 580; d) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 93 (1981) 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 870; e) H. Bock, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4429.
 [5] Behinderte Rotation der $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen im Radikalkation des Tetraisopropylethens, das wir elektrochemisch bei -80°C erzeugt haben, folgt aus den Kopplungskonstanten der β -Protonen: $a_{\beta}^{\text{H}} = 2.28\text{ G}$ (2 H), 0.4 G (2 H); $a_{\beta}^{\text{H}} = 0.57\text{ G}$ (24 H).
 [6] Behinderte Rotationen der Ethylgruppen in den Ethenen **1b**, **2b** und **3b** folgen aus Linienbreiteneffekten in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Unterhalb -50 bzw. -115°C sind für **1b** bzw. **2b** *syn-anti*-Isomere nachweisbar.
 [7] **1a** und **2a** wurden nach Rice et al. [8], **1b**, **2b** und **3a-3c** nach Barton et al. [9] dargestellt. Die *Z*-, *E*-Isomere wurden gaschromatographisch getrennt.
 [8] J. E. Rice, Y. Okamoto, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 4189.
 [9] T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly, F. S. Guziec, Jr., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1976, 2079, zit. Lit.
 [10] H. Eierdanz, A. Berndt, *Angew. Chem.* 94 (1982) 716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 690; siehe auch Fußnote [b] von Tabelle 1.
 [11] Behinderte Rotation der *tert*-Butylgruppen im Ethen **3a** folgt aus der deutlichen Verbreiterung des entsprechenden $^{13}\text{C-NMR}$ -Signals bei -155°C . Da weder der Temperaturbereich der Koaleszenz noch der des langsamen Austauschs zugänglich war, kann für die Barriere nur eine obere Grenze abgeschätzt werden. Unter der Annahme $\Delta\delta = 100\text{--}400\text{ Hz}$ muß $\Delta G^{\ddagger} < 5\text{ kcal/mol}$ sein.
 [12] K. U. Ingold, J. C. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 616.
 [13] Bei behinderter Rotation der *tert*-Butylgruppen führen nur die sechs Protonen der beiden „axialen“ Methylgruppen der Konformationen **A** und **A'** zur Aufspaltung in ein 1:6:15:20:15:6:1-Septett mit $a^{\text{H}} = 2.5\text{ G}$. Das zusätzliche ESR-Spektrum der Konformation **B** ist bei einer Linienbreite von 1.7 G nicht aufgelöst, da jede Linie des 1:3:3:1-Quartetts (2.5 G) der axialen CH_3 -Gruppe durch die axiale CD_3 -Gruppe in ein 1:3:6:7:6:3:1-Septett mit $a^{\text{D}} = 2.5/\approx 6.5 \approx 0.4\text{ G}$ aufgespalten wird.



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 $3^{\circ\oplus}$ und $4^{\circ\oplus}$ spiegelt sich auch in der Größe der ESR-Kopplungskonstanten der γ -Protonen (2.3 und 2.5 G bei $4^{\circ\oplus}$, 2.5–2.9 G bei $3^{\circ\oplus}$) wider.

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'*RS*)-4-Hydroxy-1-(2-hydroxydodecyl)prolin **1**^[5]. Nach dem Trocknen an der Luft ist die Platte zur Enantiomerentrennung gebrauchsfertig. Mit den so imprägnierten

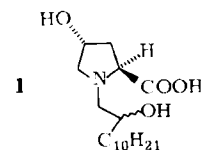


Tabelle 1. Dünnschichtchromatographische Enantiomerentrennung von Aminosäuren [a].

Aminosäure	R_f -Wert (Konfiguration)	Laufmittel [b]
Isoleucin	0.37 (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)	A
	0.44 (2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)	
Phenylalanin	0.38 (<i>R</i>)	A
	0.45 (<i>S</i>)	
Tyrosin	0.26 (<i>S</i>)	B
	0.34 (<i>R</i>)	
Tryptophan	0.39 (<i>R</i>)	A
	0.45 (<i>S</i>)	
Prolin	0.40 (<i>R</i>)	B
	0.59 (<i>S</i>)	
Glutamin	0.37 (<i>S</i>)	A
	0.53 (<i>R</i>)	
3-Thiazolidin-4-carbonsäure	0.42 (<i>S</i>)	A
	0.52 (<i>R</i>)	

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

Platten gelang uns eine dünnschichtchromatographische Enantiomerentrennung mittels Ligandenaustausch: Jeweils 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

[*] 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