

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

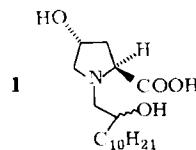
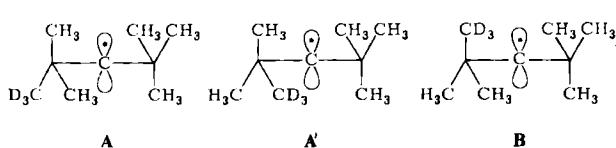


Tabelle 1. Dünnschichtchromatographische Enantiomerentrennung von Aminosäuren [a].

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

als untere Nachweisgrenze $\geq 1\%$ gefunden wurde; dieser Wert sollte sich noch verbessern lassen.

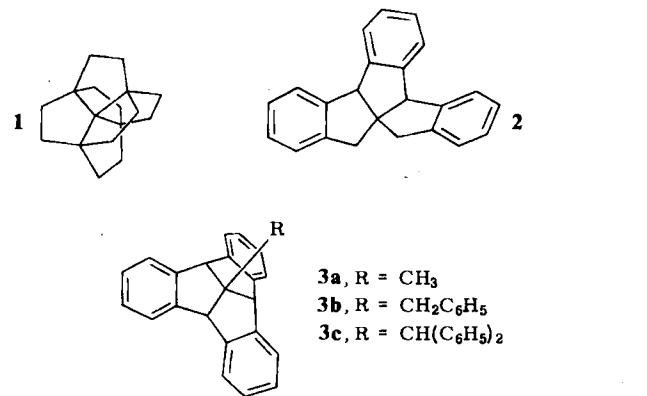
Eingegangen am 14. September 1983,
auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 549]

- [1] H. Frank, W. Woiwode, G. Nicholson, E. Bayer, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 354; W. A. König, I. Benecke, H. Bretting, *Angew. Chem.* 93 (1981) 688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 693; P. E. Hare, E. Gil-Av, *Science* 204 (1979) 1226.
[2] V. A. Davankov, A. S. Bochkov, A. A. Kurganov, P. Roumeliotis, K. K. Unger, *Chromatographia* 13 (1980) 677; W. Lindner, *Chimia* 35 (1981) 294; G. Blaschke, *Angew. Chem.* 92 (1980) 14; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 13; A. Yamagishi, R. Ohnishi, *ibid.* 95 (1983) 158 bzw. 22 (1983) 162.
[3] K. Drauz, A. Kleemann, J. Martens, *Angew. Chem.* 94 (1982) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 584.
[4] B. Hoppe, J. Martens, *Chem. Unserer Zeit* 17 (1983) 41.
[5] J. Martens, H. Weigel, E. Busker, R. Steigerwald, DOS 3143726 (1982), Degussa AG.

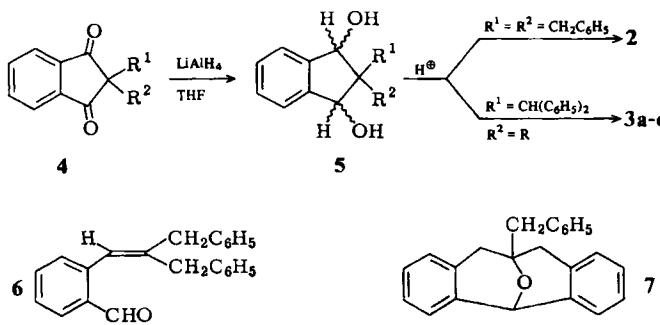
Ein einfacher Zugang zu benzoanellierten Centrotriquinanen

Von Dietmar Kuck*

Centropolyquinane^[1] bilden eine faszinierende Gruppe unter den in den letzten Jahren intensiv untersuchten polykondensierten Cyclopantan-Kohlenwasserstoffen^[2-4]. Sie zeichnen sich durch ein zentrales, allen Cyclopantanringen gemeinsames C-Atom aus. Ein herausragendes Syntheseziel ist das Centrohexaquinan („C₁₇-Hexasquinan“) 1^[5].



Wir berichten hier über eine einfache Synthese benzoanellierter Centrotriquinane vom Typ 2 und 3^[6], die als Edukte für den Aufbau höherer Centropolyquinane dienen können. Schlüsselreaktion der Synthese ist die doppelte Cyclodehydratisierung 2,2-disubstituierter 1,3-Indandiole 5, die leicht durch Reduktion der entsprechenden 1,3-Indandione 4 hergestellt werden können.



[*] Dr. D. Kuck

Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Während das Tribenzo-tricyclo[6.3.0.0^1,5]undecan 2 in sehr guter Ausbeute erhalten wird^[14], sind die 10-Alkyl-tribenzo-tricyclo[5.2.1.0^4,10]decane 3 bisher nur in mäßigen Ausbeuten zugänglich (Tabelle 1). Dies führen wir auf die Prochiralität der Benzhydryl-Gruppe und vor allem auf die Spaltbarkeit des 1,3-Diol-Systems unter sauren Bedingungen zurück. Begünstigt wird die Ringöffnung sicher auch durch die sterische Belastung des quartären Zentrums. Umso bemerkenswerter ist die doppelte Cyclisierung vor allem von 5 ($R^1 = R^2 = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) zu 3c, dessen Struktur wie die der anderen Centrotriquinane aus den spektroskopischen Daten^[7] (Tabelle 1) hervorgeht.

Tabelle 1. Centrotriquinane 2 und 3a-3c. Ausbeuten, Schmelzpunkte und einige ¹H- sowie ¹³C-NMR-Daten (in Klammern) [a].

Ausb. [%]	Fp [°C]	C(quart)	NMR-Daten		
			C(tert)	C(sek)	C _a (R)
2	92	(62.8)	4.44 (62.1)	3.15 [b] (44.5) 3.34 [b]	—
3a	33	(60.7)	4.47 (63.7)	—	1.68 (27.6)
3b	18	(65.2)	4.80 (61.3)	—	3.33 (45.7)
3c	26	(68.7)	5.10 (60.8)	—	4.60 (59.7)

[a] 80 (300) MHz, δ , in CDCl_3 . Die Zahl der Signale der aromatischen Gruppen sowie die Integrale und Multiplizitäten spiegeln die Symmetrie der Verbindungen wider. [b] $^2J = -16.4$ Hz.

Unter relativ milden Bedingungen (z. B. $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}/\text{C}_6\text{H}_6$) entstehen überwiegend Ringöffnungsprodukte wie z. B. die Verbindungen 6 und 7^[8]. 6 lässt sich jedoch sauer katalysiert zu einem Gemisch aus 7 und 2 umsetzen. Es ist daher anzunehmen, daß die Tricyclen 2 und 3 zumindest zum Teil über *acyclische* Zwischenstufen vom Typ 6 gebildet werden. Die UV-Spektren^[9] der C_{3v} -symmetrischen Tribenzo-centrotriquinane 3 zeigen eine geringe bathochrome Verschiebung der α -Bande im Vergleich zum Indan^[10] ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 2.0-3.5$ nm) bei jeweils etwa dreifacher molarer Extinktion. Bei 2 hingegen ist dieser Effekt nicht vorhanden ($\Delta\lambda_{\text{max}} < 0.5$ nm). Ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen den Benzol-Chromophoren sind also – wie auch bei anderen Centrotriquinonen dieses Typs^[6] – nicht vorhanden.

Eingegangen am 7. März,
in veränderter Fassung am 18. Mai 1984 [Z 748]

- [1] P. Gund, T. M. Gund, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4456.
[2] L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 79 (1979) 41; *ibid.* 119 (1984) 1.
[3] P. E. Eaton, *Tetrahedron* 35 (1979) 2189.
[4] B. M. Trost, *Chem. Soc. Rev.* 11 (1982) 141.
[5] H. E. Simmons, III, J. E. Maggio, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 287; L. A. Paquette, M. Vazeux, *ibid.* 22 (1981) 291.
[6] Zwei andere dreifach benzoanellierte Centrotriquinane wurden bereits beschrieben: H. W. Thompson, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 621; W. Ten Hoeve, H. Wynberg, *ibid.* 45 (1980) 2930.
[7] Die Elementaranalysen und Massenspektren aller Verbindungen bestätigen die angegebenen Zusammensetzung.
[8] 6: Fp = 64–65°C (Petrolether); ¹H-NMR (80 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 3.35$ (s, 2 H), 3.44 (d, 1.2 Hz, 2 H), 6.81 (br. s, 1 H), 6.95–7.70 (m, 13 H), 7.90 (m, 1 H), 10.30 (s, 1 H); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2830 (w), 2730 (w), 1685 (s); MS (70 eV): m/z 312 (M^+ , 0.2%), 221 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$, 100), 115 (C_6H_5^+ , 28), 91 (C_6H_5^+ , 81). – 7: Fp = 112–113°C ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); ¹H-NMR (80 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 2.62$, 3.17 (AB, – 16.6 Hz, 4 H), 3.10 (s, 2 H), 5.79 (s, 1 H), 6.9–7.5 (m, 13 H); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2840 (w), 1190 (s), 1080 (s), 1070 (s), 1030 (s); MS (70 eV): m/z 312 (M^+ , 59), 221 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$, 67), 220 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$, 54), 193 (82), 179 (100), 178 (80), 91 (C_6H_5^+ , 96).
[9] UV-Spektren (n -Hexan, $c = 4 \cdot 10^{-4}$ bis $4 \cdot 10^{-5}$ mol · L⁻¹): 2: λ_{max} [nm] = 274.0 ($\epsilon = 4540$), 267.5 (3840), 261.0 (2310); 3a: 276.0 (4570), 269.0 (3780), 263.5 (2350); 3b: 276.3 (4620), 269.2 (4120), 263.0 (2850); 3c: 276.8 (4410), 269.7 (4080), 263.5 (3010).
[10] American Petroleum Institute Research Project 44/II (1950) 400, (1951) 414.
[11] D. Radulescu, I. Tanasescu, *Bulet. Soc. Stiinte Cluj I* (1922) 185; *Chem. Zentralbl.* 94/III (1923) 137.