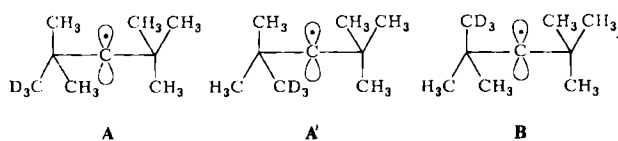


Die behinderte Rotation der *tert*-Butylgruppen in $3^{\odot\odot}$ paßt zu den relativ hohen Barrieren der Ringinversion, die wir kürzlich bei den Radikalen $4^{\odot\odot}$ nachgewiesen haben^[10,14].

Die bis -110°C freie Rotation der *tert*-Butylgruppen der zu $1^{\odot\odot}$ isomeren Radikale $2^{\odot\odot}$ 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 $3^{\odot\odot}$, $1^{\odot\odot}$ 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]

- [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 sp^2 -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 ^1H -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}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 $3^{\odot\odot}$ und $4^{\odot\odot}$ spiegelt sich auch in der Größe der ESR-Kopplungskonstanten der γ -Protonen (2.3 und 2.5 G bei $4^{\odot\odot}$, 2.5–2.9 G bei $3^{\odot\odot}$) 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'*R**S*)-4-Hydroxy-1-(2-hydroxydodecyl)prolin **1**^[5]. Nach dem Trocknen an der Luft ist die Platte zur Enantiomerentrennung gebrauchsfertig. Mit den so imprägnierten

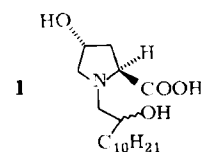


Tabelle 1. Dünnschichtchromatographische Enantiomerentrennung von Aminosäuren [a].

Aminosäure	R_f -Wert (Konfiguration)	Laufmittel [b]
Isoleucin	0.37 (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>) 0.44 (2 <i>S</i> ,3 <i>S</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: 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

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

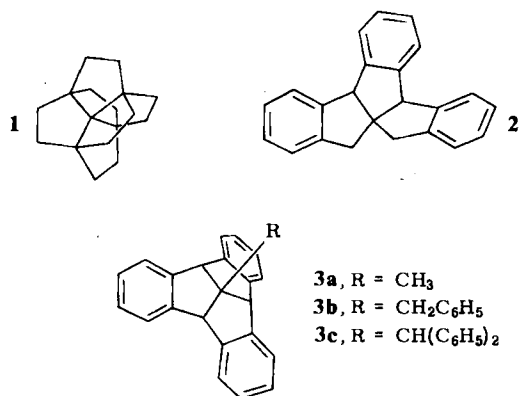
Eingegangen am 14. September 1983,
auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 549]

- [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 31 43 726 (1982), Degussa AG.

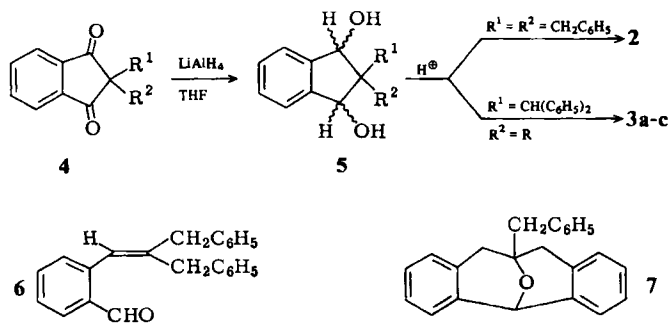
Ein einfacher Zugang zu benzoanellierten Centrotriquinanen

Von Dietmar Kuck*

Centropolyquinane^[1] bilden eine faszinierende Gruppe unter den in den letzten Jahren intensiv untersuchten polykondensierten Cyclopentan-Kohlenwasserstoffen^[2-4]. Sie zeichnen sich durch ein zentrales, allen Cyclopentanringen gemeinsames C-Atom aus. Ein herausragendes Synthesziel ist das Centrohexasquinan („C₁₇-Hexaquinan“) 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^[7a], sind die 10-Alkyl-tribenzotricyclo[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 (R¹ = R² = CH(C₆H₅)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)	C(tert)	NMR-Daten C(sek)	C _a (R)
2	92	148	(62.8)	4.44 (62.1)	3.15 [b] (44.5) 3.34 [b]	—
3a	33	239	(60.7)	4.47 (63.7)	—	1.68 (27.6)
3b	18	243	(65.2)	4.80 (61.3)	—	3.33 (45.7)
3c	26	318	(68.7)	5.10 (60.8)	—	4.60 (59.7)

[a] 80 (300) MHz, δ , in CDCl₃. 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*-CH₃C₆H₄SO₃H/C₆H₆) 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 Tribenzocentrotriquinane 3 zeigen eine geringe bathochrome Verschiebung der α -Bande im Vergleich zum Indan^[10] ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 2.0\text{--}3.5$ 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 Centrotriquinanen 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 Zusammensetzungen.
[8] 6: Fp = 64–65°C (Petrolether); ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 3.35 (s, 2H), 3.44 (d, 1.2 Hz, 2H), 6.81 (br. s, 1H), 6.95–7.70 (m, 13H), 7.90 (m, 1H), 10.30 (s, 1H); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2830 (w), 2730 (w), 1685 (s); MS (70 eV): m/z 312 (M^+ , 0.2%), 221 (M^+ – C₇H₇, 100), 115 (C₆H₅⁺, 28), 91 (C₇H₅⁺, 81). – 7: Fp = 112–113°C (C₂H₅OH); ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 2.62, 3.17 (AB, –16.6 Hz, 4H), 3.10 (s, 2H), 5.79 (s, 1H), 6.9–7.5 (m, 13H); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2840 (w), 1190 (s), 1080 (s), 1070 (s), 1030 (s); MS (70 eV): m/z 312 (M^+ , 59), 221 (M^+ – C₇H₇, 67), 220 (M^+ – C₇H₈, 54), 193 (82), 179 (100), 178 (80), 91 (C₇H₅⁺, 96).
[9] UV-Spektren (*n*-Hexan, $c = 4 \cdot 10^{-4}$ bis $4 \cdot 10^{-5}$ mol·L⁻¹): 2: λ [nm] = 274.0 (ϵ = 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.