

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

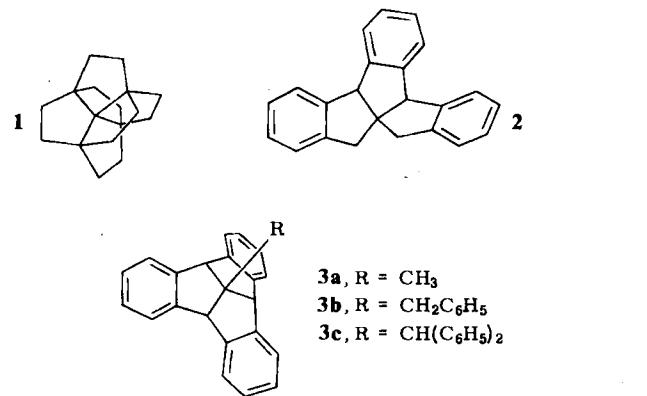
Eingegangen am 14. September 1983,
auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 549]

- [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.

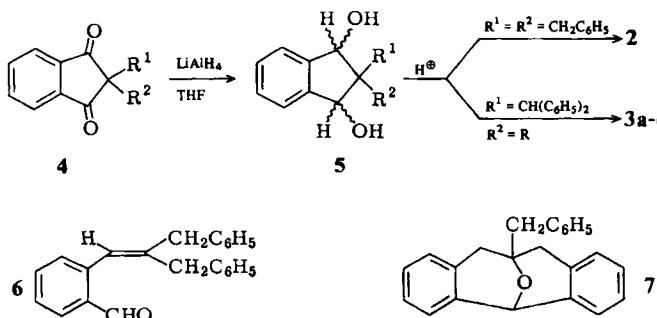
Ein einfacher Zugang zu benzoanellierten Centrotriquinanen

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^[1a], 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] ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 2.0\text{--}3.5$ 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 Centrotriquinonen dieses Typs^[6] – nicht vorhanden.

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

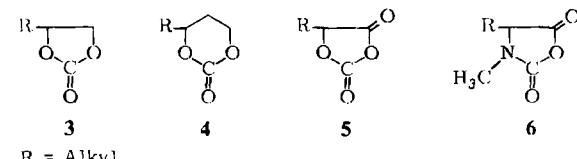
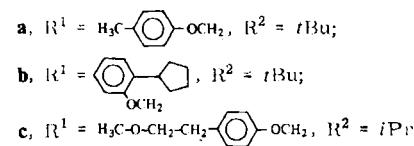
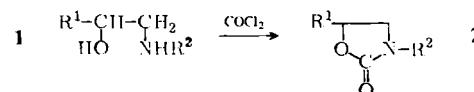
- [1] P. Gund, T. M. Gund, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4456.
 [2] L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 79 (1979) 41; *ibid.* 119 (1984) 1.
 [3] P. E. Eaton, *Tetrahedron* 35 (1979) 2189.
 [4] B. M. Trost, *Chem. Soc. Rev.* 11 (1982) 141.
 [5] H. E. Simmons, III, J. E. Maggio, *Tetrahedron Lett.* 22 (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 Zusammensetzen.
 [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.

- [12] R. Bloch, P. Orvane, *Synth. Commun.* 11 (1981) 913.
 [13] $\delta = 1.30$ (d, 5.1 Hz, 2 OH), 2.87, 2.99 (AB, -14.1 Hz, 4H), 5.18 (d, 5.1 Hz, 2H), 7.26 (m, 13H); IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3590 (m), 3430 (s).
 [14] *Arbeitsvorschrift 2*: 2,2-Dibenzyl-1,3-indandion 4 [11] wird analog zu einer Vorschrift von Bloch und Orvane [12] in quantitativer Ausbeute aus 1,3-Indandion und Benzylbromid mit KF/Celite 545 (Fluka) in CH₃CN erhalten und mit LiAlH₄ in Tetrahydrofuran (THF) nach Standardmethoden zum *trans*-1,3-Diol 5 ($R^1 = R^2 = CH_2C_6H_5$) [13] reduziert (Rohausbeute quantitativ). - 3.3 g (10 mmol) 5 werden in 120 mL Xylool mit 1.6 g 85proz. H₃PO₄ ca. 15 h am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird dann mit verdünnter Na₂CO₃-Lösung und mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Abziehen des Lösungsmittels ergibt ein Öl, aus dem durch Umkristallisieren aus C₂H₅OH 2 in feinen, weißen Nadeln erhalten wird.

Phosgen als Reagens für die gaschromatographische Enantiomerentrennung von 1,2- und 1,3-Diolen, α -Aminoalkoholen, α -Hydroxysäuren und *N*-Methyl- α -Aminosäuren **

Von Wilfried A. König*, Eberhard Steinbach und Karin Ernst

Isocyanate erwiesen sich als vielseitige Reagentien zur Herstellung gaschromatographisch trennbarer Carbamat-, Harnstoff- und Amiddervative chiraler Hydroxy-, Amino- und Carboxyverbindungen^[1]. Wir berichten nun über die Verwendung von Phosgen als Reagens für die Enantiomerentrennung. Mit Phosgen-Lösung erhält man aus α -Aminoalkoholen wie 1 Oxazolidin-2-one 2^[2], aus 1,2- und 1,3-Diolen cyclische Carbonate 3 bzw. 4^[3], aus α -Hydroxysäuren 1,3-Dioxolan-2,4-dione 5^[4] und aus *N*-Methyl- α -aminosäuren *N*-Methyloxazolidin-2,5-dione 6^[5].



Die Reaktionen ergeben bei Verwendung von 30–50 μ L Phosgen-Lösung (20proz. in Toluol) und Substanzmengen zwischen 0.1 und 1 mg bei Raumtemperatur in 30–60 min in Dichlormethan oder Ether gute Ausbeuten. Bei Ammoniumsalzen ist eine kleine Menge wäßriger 0.5 M NaOH zweckmäßig. α -Hydroxysäuren reagieren besonders gut in Dioxan in Gegenwart einer Spur Pyridin. Die aus racemischen Verbindungen erhaltenen Derivate lassen sich dann gaschromatographisch (Glas- oder „fused-silica“-Kapillarsäulen, stationäre Phase: Polysiloxan XE-60-L-Valin-(R)- α -phenylethylamid^[6]) in ihre Enantiomere trennen (Tabelle 1). Die Derivatisierung verläuft ohne Racemisierung.

Tabelle 1. Gaschromatographische Enantiomerentrennung von 1,2- und 1,3-Diolen, 2-Hydroxycarbonsäuren, α -Aminoalkoholen und *N*-Methyl- α -aminosäuren nach Derivatisierung mit Phosgen. Kapillarsäulen, stationäre Phase: XE-60-L-Valin-(R)- α -phenylethylamid.

Racemat	Trennfaktor α	Säulenlänge [m]/ Säulentemp. [°C]	zuerst eluiertes Enantiomer
1,2-Propandiol [a]	1.021	35/80	S
1,2-Butandiol	1.017	35/80	S
1,2-Pentandiol	1.021	35/80	S
3-Methyl-1,2-butandiol	1.013	35/80	[b]
3,3-Dimethyl-1,2-butandiol	1.016	35/80	[b]
1,2-Hexandiol	1.026	25/100	S
4-Methyl-1,2-pentandiol	1.013	35/110	[b]
1,2-Octandiol	1.026	25/120	[b]
7-Octen-1,2-diol	1.025	25/120	[b]
Phenylglycol	1.031	25/120	S
2-Ethyl-1,3-hexandiol	{ 1.025 1.018	25/120	[b]
1,3-Butandiol	1.018	35/140	S
trans-1,2-Cycloheptandiol	1.031	25/140	[b]
trans-1,2-Cyclooctandiol	1.044	25/140	[b]
trans-1,2-Cyclodecandiol	1.031	18/175	[b]
Weinsäure-diisopropylester [c]	1.020	35/145	L
Milchsäure	1.015	35/110	L
2-Hydroxybuttersäure	1.017	35/110	[b]
2-Hydroxyvaleriansäure	1.022	35/110	[b]
2-Hydroxyisovaleriansäure	1.016	35/110	[b]
2-Hydroxyhexansäure	1.019	35/120	[b]
2-Hydroxyisohexansäure	1.020	35/120	L
2-Hydroxy-3-methylpentansäure	1.014	35/120	L
2-Hydroxyoctansäure	1.035	35/126	[b]
Ephedrin	1.040	18/165	(+)
Pseudoephedrin	1.047	18/165	(+)
Norephedrin	1.026	18/195	[b]
Bupranolol (1a) [d]	1.025	18/195	R
Penbutolol (1b) [d]	1.025	18/195	R
Metoprolol (1c) [d]	1.031	18/195	R
N-Methylalanin	1.020	25/100	L
N-Methyl- α -aminobuttersäure	1.025	25/100	L
N-Methylvalin	1.038	25/110	L
N-Methylisoleucin	1.031	25/110	L
N-Methylalloisoleucin	1.028	25/110	L
N-Methylleucin	1.034	25/110	L
N-Methylthreonin [e]	1.049	25/120	L
N-Methylallothreonin [e]	1.028	25/120	L
Prolin	1.038	25/140	D

[a] Die Diole wurden uns freundlicherweise von Dr. K. Günther, Degussa AG, Hanau, überlassen. [b] Elutionsfolge wurde nicht bestimmt. [c] Trennung an XE-60-L-Valin-(S)- α -phenylethylamid. [d] Bupranolol wurde von der Fa. Sanol Schwarz-Monheim GmbH, Penbutolol von der Fa. Hoechst, Frankfurt/M., und Metoprolol von der Fa. Hässle, Göteborg/Schweden, zur Verfügung gestellt. [e] Als Isopropylester.

Aliphatische 1,2- und 1,3-Diole (Abb. 1) – häufig chirale Bausteine bei Naturstoffsynthesen^[7], für die enantioselektive Syntheseverfahren entwickelt wurden^[8] – konnten bisher kaum gaschromatographisch in Enantiomere getrennt werden; dies gelang lediglich bei aryl-substituierten 1,2-Diole über perfluoracylierte Derivate^[9]. Auch Diole und

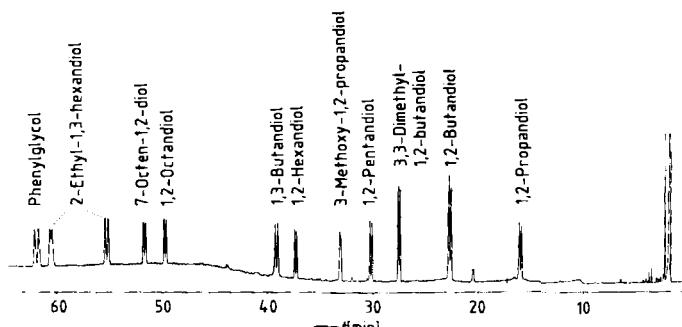


Abb. 1. Enantiomerentrennung der cyclischen Carbonate von 1,2- und 1,3-Diole. 35 m „fused-silica“-Kapillare, belegt mit XE-60-L-Valin-(R)- α -phenylethylamid; Säulentemperatur 90°C, Temperaturprogramm 1°C/min bis 110°C, dann 2.5°C/min bis 170°C. Trägergas H₂, 0.9 bar.

[*] Prof. Dr. W. A. König, E. Steinbach, K. Ernst
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

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