

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

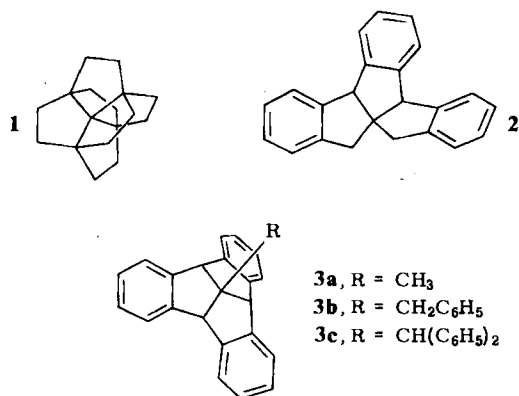
Eingegangen am 14. September 1983,  
auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 549]

- [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.

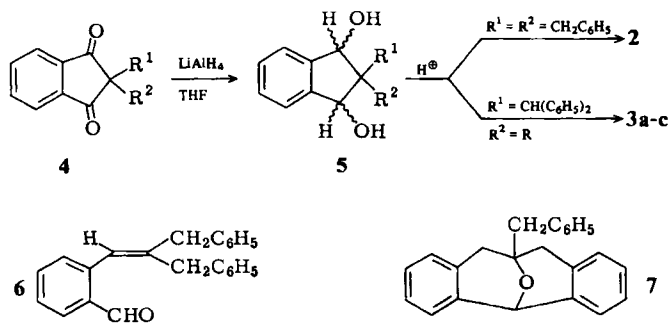
## Ein einfacher Zugang zu benzoanellierten Centrotriquinanen

Von Dietmar Kuck\*

Centropolyquinane<sup>[1]</sup> bilden eine faszinierende Gruppe unter den in den letzten Jahren intensiv untersuchten polykondensierten Cyclopentan-Kohlenwasserstoffen<sup>[2-4]</sup>. Sie zeichnen sich durch ein zentrales, allen Cyclopentanringen gemeinsames C-Atom aus. Ein herausragendes Synthesziel ist das Centrohexaquinan („C<sub>17</sub>-Hexaquinan“) 1<sup>[5]</sup>.



Wir berichten hier über eine einfache Synthese benzoanellierter Centrotriquinane vom Typ 2 und 3<sup>[6]</sup>, 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<sup>1,5</sup>]undecan 2 in sehr guter Ausbeute erhalten wird<sup>[7a]</sup>, sind die 10-Alkyl-tribenzotricyclo[5.2.1.0<sup>4,10</sup>]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<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) zu 3c, dessen Struktur wie die der anderen Centrotriquinane aus den spektroskopischen Daten<sup>[7]</sup> (Tabelle 1) hervorgeht.

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

	Ausb. [%]	Fp [°C]	C( quart )	C( tert )	NMR-Daten C( sek )	C <sub>a</sub> (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,  $\delta$ , in CDCl<sub>3</sub>. 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*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) entstehen überwiegend Ringöffnungsprodukte wie z. B. die Verbindungen 6 und 7<sup>[8]</sup>. 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<sup>[9]</sup> der C<sub>3v</sub>-symmetrischen Tribenzocentrotriquinane 3 zeigen eine geringe bathochrome Verschiebung der  $\alpha$ -Bande im Vergleich zum Indan<sup>[10]</sup> ( $\Delta\lambda_{\text{max}} = 2.0\text{--}3.5$  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<sup>[6]</sup> – nicht vorhanden.

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

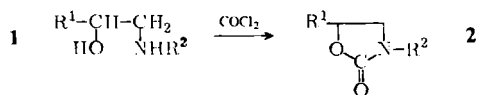
- [1] P. Gund, T. M. Gund, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4456.  
[2] L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 79 (1979) 41; *ibid.* 119 (1984) 1.  
[3] P. E. Eaton, *Tetrahedron* 35 (1979) 2189.  
[4] B. M. Trost, *Chem. Soc. Rev.* 11 (1982) 141.  
[5] H. E. Simmons, III, J. E. Maggio, *Tetrahedron Lett.* 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); <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta = 3.35$  (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<sup>-1</sup>) = 2830 (w), 2730 (w), 1685 (s); MS (70 eV):  $m/z$  312 ( $M^+$ , 0.2%), 221 ( $M^+$  – C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, 100), 115 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 28), 91 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 81). – 7: Fp = 112–113°C (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH); <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta = 2.62$ , 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 ( $M^+$  – C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, 67), 220 ( $M^+$  – C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, 54), 193 (82), 179 (100), 178 (80), 91 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 96).  
[9] UV-Spektren (*n*-Hexan,  $c = 4 \cdot 10^{-4}$  bis  $4 \cdot 10^{-5}$  mol · L<sup>-1</sup>): 2:  $\lambda$  [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]  $F_p = 104-105^\circ\text{C}$  (erstarrtes Öl);  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.30$  (d, 5.1 Hz, 2 OH), 2.87, 2.99 (AB,  $-14.1$  Hz, 4 H), 5.18 (d, 5.1 Hz, 2 H), 7.26 (m, 13 H); IR (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 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  $\text{CH}_3\text{CN}$  erhalten und mit  $\text{LiAlH}_4$  in Tetrahydrofuran (THF) nach Standardmethoden zum *trans*-1,3-Diol 5 ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) [13] reduziert (Rohausbeute quantitativ).  $\sim 3.3$  g (10 mmol) 5 werden in 120 mL Xylol mit 1.6 g 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ca. 15 h am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird dann mit verdünnter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Abziehen des Lösungsmittels ergibt ein Öl, aus dem durch Umkristallisieren aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  2 in feinen, weißen Nadeln erhalten wird.

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

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

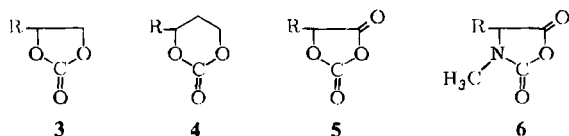
Isocyanate erwiesen sich als vielseitige Reagentien zur Herstellung gaschromatographisch trennbarer Carbamat-, Harnstoff- und Amidderivate chiraler Hydroxy-, Amino- und Carboxyverbindungen<sup>[1]</sup>. Wir berichten nun über die Verwendung von Phosgen als Reagens für die Enantiomerentrennung. Mit Phosgen-Lösung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



a,  $\text{R}^1 = \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ ,  $\text{R}^2 = t\text{Bu}$ ;

b,  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^2 = t\text{Bu}$ ;

c,  $\text{R}^1 = \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ ,  $\text{R}^2 = i\text{Pr}$ .



R = Alkyl

Die Reaktionen ergeben bei Verwendung von 30–50  $\mu\text{L}$  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.  $\alpha$ -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*)- $\alpha$ -phenylethylamid<sup>[6]</sup>) in ihre Enantiomere trennen (Tabelle 1). Die Derivatisierung verläuft ohne Racemisierung.

[\*] 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.

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

Racemat	Trennfaktor $\alpha$	Säulenlänge [m]/ Säulentemp. [ $^\circ\text{C}$ ]	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	$\left\{ \begin{array}{l} 1.025 \\ 1.018 \end{array} \right.$	25/120	[b]
1,3-Butandiol	1.018	35/140	S
<i>trans</i> -1,2-Cycloheptandiol	1.031	25/140	[b]
<i>trans</i> -1,2-Cyclooctandiol	1.044	25/140	[b]
<i>trans</i> -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
<i>N</i> -Methylalanin	1.020	25/100	L
<i>N</i> -Methyl- $\alpha$ -aminobuttersäure	1.025	25/100	L
<i>N</i> -Methylvalin	1.038	25/110	L
<i>N</i> -Methylisoleucin	1.031	25/110	L
<i>N</i> -Methylalloisoleucin	1.028	25/110	L
<i>N</i> -Methylleucin	1.034	25/110	L
<i>N</i> -Methylthreonin [e]	1.049	25/120	L
<i>N</i> -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*)- $\alpha$ -phenylethylamid. [d] Bupranolol wurde von der Fa. Sanofi 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-Diolen (Abb. 1) – häufig chirale Bausteine bei Naturstoffsynthesen<sup>[7]</sup>, für die enantioselektive Syntheseverfahren entwickelt wurden<sup>[8]</sup> – konnten bisher kaum gaschromatographisch in Enantiomere getrennt werden; dies gelang lediglich bei aryl-substituierten 1,2-Diolen über perfluoracylierte Derivate<sup>[9]</sup>. Auch Diolen und

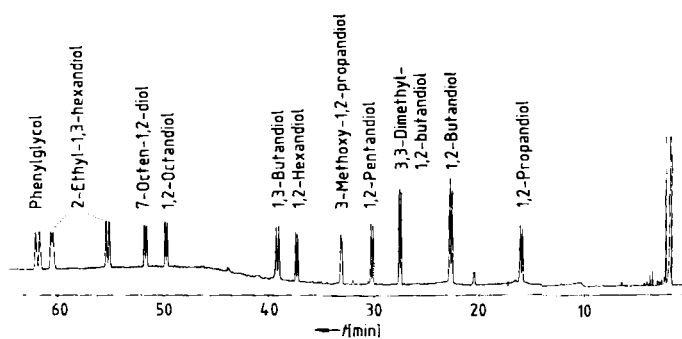


Abb. 1. Enantiomerentrennung der cyclischen Carbonate von 1,2- und 1,3-Diolen. 35 m „fused-silica“-Kapillare, belegt mit XE-60-L-Valin-(*R*)- $\alpha$ -phenylethylamid; Säulentemperatur  $90^\circ\text{C}$ , Temperaturprogramm  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  bis  $110^\circ\text{C}$ , dann  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  bis  $170^\circ\text{C}$ . Trägergas  $\text{H}_2$ , 0.9 bar.