

Tabelle 1. Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  des Photoabbaus [8] von  $\beta$ -Carotin in Cyclohexan ( $1.6 \cdot 10^{-5}$  mol/L) in Gegenwart eines 150fachen molaren Überschusses an Halogenkohlenwasserstoffen sowie deren Siedepunkte, langwellige Absorptionsmaxima in Cyclohexan, Verteilungskoeffizienten Olivenöl/Luft [10], weltweite Produktion [11] und troposphärische Lebensdauern  $\tau_{1/2}$  [12].

Halogenkohlenwasserstoff	$t_{1/2}$ [s]	Kp [°C]	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	Verteil.-koeff.	Produktion [t/Jahr]	$\tau_{1/2}$ [d]
Br <sub>2</sub> HC-CHBr <sub>2</sub>	3	237	227	—	—	—
Cl <sub>2</sub> C=CCl-CCl=CCl <sub>2</sub>	4	215	251	—	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	7	156	271	—	—	22
BrH <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> Br	8	132	214	—	—	64
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	9	188	ca. 280	—	—	17
CH <sub>3</sub> I	12	42	257	—	—	—
ClHC=CCl <sub>2</sub>	27	87	211	720	> 1000 000	6
Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	30	121	211	1900	> 1000 000	8
H <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	40	32	207	—	[b]	—
CCl <sub>4</sub>	49	77	ca. 207	360	1000 000	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	63	38	211	—	—	422
1,2,4-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	66	214	286	> 100 000 [a]	—	32
n-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	72	71	ca. 208	—	—	—
Cl <sub>2</sub> HC-CHCl <sub>2</sub>	85	147	212	13 000	20 000	—
H <sub>2</sub> C-CCl <sub>3</sub>	92	75	211	360	600 000	788
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	104	132	271	3800	—	24
CHCl <sub>3</sub>	169	61	ca. 205	400	300 000	109
ClF <sub>2</sub> C-CFCl <sub>2</sub>	214	46	< 200	—	—	—
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	216	40	ca. 206	150	400 000	120
ClH <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> Cl	229	83	ca. 207	450	5 000 000 [b]	73

[a] Extrapoliert anhand der Daten von Monochlor-, o-Dichlor- und m-Dichlorbenzol. [b] Vorstufen der Produktion von Polyvinylchlorid bzw. Polyvinylchlorid-Copolymeren.

heit als auch in Gegenwart eines 150fachen molaren Überschusses an Tetrachlorethen stark verlangsamt ( $t_{1/2} \approx 1600$  s). Auch bei selektiver Einstrahlung in die langwellige Absorptionsbande ( $\lambda_{\text{max}} = 454$  nm) mit und ohne Tetrachlorethen erweist sich  $\beta$ -Carotin als relativ stabil.

Verringert man die Konzentration an Tetrachlorethen, so verlangsamt sich das Ausbleichen, aber selbst bei einem Molverhältnis Tetrachlorethen :  $\beta$ -Carotin = 1 : 66 findet man (relativ zum Blindwert) noch eine um den Faktor 2 schnellere Ausbleichung. Dieser Befund deutet auf eine Radikalkettenreaktion hin. Die photochemische Empfindlichkeit von  $\beta$ -Carotin gegen anthropogene Halogenkohlenwasserstoffe werten wir mit Vorbehalt als Indiz für die Richtigkeit der Frank-Schenck-Hypothese<sup>[5,6]</sup>. Zu klären bleibt die Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeuten und die Struktur der Photoprodukte.

Eingegangen am 19. März,  
veränderte Fassung am 19. Juni 1986 [Z 1706]

- [1] „Klassische“ Rauchgasschäden gibt es bereits seit dem vorigen Jahrhundert.
- [2] N. Overrein, H. M. Seip, A. Tolland: *Acid precipitation - effects on forest and fish*, Fagrapport 19/80, Oslo 1981, S. 9; J. S. Amthor, *Environ. Pollut.* 36A (1984) 1; B. Prinz, G. H. M. Krause, H. Stratmann, *LIS-Report* 28, Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Essen 1982.
- [3] M. Ashmore, N. Bell, J. Rutter, *Ambio* 14 (1985) 81.
- [4] Seminar der Kernforschungsanlage Jülich: Wirkungen von Luftverunreinigungen auf Waldbäume und Waldböden, 2.-4. Dezember 1985.
- [5] H. Frank, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 298; H. Frank, W. Frank, *Naturwissenschaften* 72 (1985) 139; H. Frank, *Eur. Photochem. Assoc. Newslet.* 1985, Nr. 23/24, S. 7; H. Frank, W. Frank, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1986) 15.
- [6] G. O. Schenck, *VDI-Nachr.* 39 (1985) Nr. 13, S. 11; *Eur. Photochem. Assoc. Newslet.* 1985, Nr. 23/24, S. 15; Vortrag bei der Jahrestagung der Fachgruppe Photochemie der GDCh, Siegen, 20.-22. November 1985.
- [7] M. Calvin, *Nature (London)* 176 (1955) 1211; H. Claes, T. O. M. Nakayama, *Z. Naturforsch. B* 14 (1959) 746; J. Feierabend, *Z. Naturforsch. C* 39 (1984) 450; E. L. Schrott, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 729.
- [8] 450-W-Xenonlampe (Osram, Typ XBO), zur Entfernung der IR-Strahlung durch eine 60 mm dicke Wasserschicht gefiltert, Quarzküvette mit 10 mm Schichtdicke und 2.5 mL Flüssigkeit, Distanz von der Xenonlampe 175 mm. Laut Herstellerinformation liefert diese Lampe geringe Anteile an UV-A, das im Sonnenlicht nicht enthalten ist (Dr. F. Löchner, München, persönliche Mitteilung).

[9] In entgaster Lösung läuft möglicherweise ein O<sub>2</sub>-unabhängiger Photoabbau ab. Denkbar ist auch, daß Spuren an Autoxidationsprodukten im empfindlichen  $\beta$ -Carotin zu einem photochemisch induzierten Abbau durch Radikalkettenreaktion führen.

[10] A. Sato, T. Nakajima, *Arch. Environ. Health* 34 (1979) 69.

[11] IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risk Chem. Man 20, IARC, Lyon 1979; F. R. Atri: *Chlorierte Kohlenwasserstoffe in der Umwelt I*, Gustav-Fischer-Verlag, Stuttgart 1985; G. McConnel, D. M. Ferguson, C. R. Pearson, *Endeavour (dtsch. Ausgabe)* 34 (1975) 13.

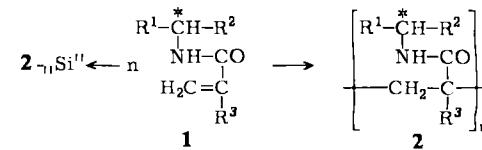
[12] Aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten des Abbaus durch OH-Radikale berechnet nach: H. Güsten, L. Klasinc, D. Maric, *J. Atmos. Chem.* 2 (1984) 83; H. Güsten, L. Klasinc, *Naturwissenschaften* 73 (1986) 129.

## Enantiomerentrennung durch HPLC an Silicagel-gebundenen optisch aktiven Polyamiden\*\*

Von Gottfried Blaschke\*, Werner Bröker und Werner Fraenkel

Optisch aktive Polyacrylamide wie **2a** mit (S)-Phenylalanin-Teilstruktur und Polymethacrylamide wie **2b** und **2c** mit (S)-1-Phenylethyl- bzw. (S)-1-Cyclohexylethyl-Resten haben sich als Adsorbentien zur direkten chromatographischen Enantiomerentrennung bewährt<sup>[1-6]</sup>. In Gegenwart eines Vernetzers durch Suspensionspolymerisation hergestellt, quellen diese Polymere im Fließmittel zu Gelen und sind dann zur Niederdruckflüssigkeitschromatographie geeignet. Sie sind jedoch nicht druckstabil: Bei höherem Druck werden sie komprimiert; die Fließgeschwindigkeit nimmt dadurch stark ab. Ferner ist ihr Quellungsgrad von der Zusammensetzung des Fließmittels abhängig. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) oder Gradientenelution ist an diesen Gelen daher nicht möglich.

Durch Bindung der optisch aktiven Polyamide an Silicagel lassen sich diese Beschränkungen umgehen; die Trenneigenschaften werden nicht beeinträchtigt. Dazu verestert man handelsübliches, mit Diolgruppen substituiertes Silicagel (LiChrosorb® Diol) mit Methacrylsäure, suspendiert das Produkt in der Lösung des monomeren Acrylamids **1a** und polymerisiert radikalisch ohne Zusatz von Vernetzer zu **2a**-„Si“. Das Acrylamid **1a** copolymerisiert mit dem „Methacryloyl-Silicagel“ und wird dabei kovalent an Silicagel gebunden. Anschließend wird von dem nicht mit der Festphase copolymerisierten, in Toluol löslichen Polyacrylamid abfiltriert. Das Silicagel ist mit etwa 20 Gew.-% Polyacrylamid beladen worden. Durch entsprechende Copolymerisation der Methacrylamide **1b** und **1c** mit Silicagel-gebundenen Methacryloylgruppen erhält man die Polymethacryamide **2b**-„Si“ bzw. **2c**-„Si“<sup>[7]</sup>.



a: R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>3</sup> = H;

b: R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>;

c: R<sup>1</sup> = c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>

[\*] Prof. Dr. G. Blaschke, Apotheker W. Bröker, Apotheker W. Fraenkel  
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität  
Hittorfstraße 58-62, D-4400 Münster

[\*\*] Chromatographische Racemattrennungen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Jugend, Familie und Gesundheit sowie dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 14. Mitteilung: [1].

Die Silicagel-gebundenen Adsorbentien 2-„Si“ eignen sich zur direkten Enantiomerentrennung durch HPLC<sup>[8]</sup>. Als Beispiele für chirale Arzneistoffe, die am Phenylalanin-Polymer 2a-„Si“ getrennt werden konnten, seien die Benzodiazepine Oxazepam 3a und Oxazolam 4 sowie das Diureticum Penflutizid 5a (Abb. 1a) genannt. Oxazolam 4 mit zwei Chiralitätszentren wird in Diastereomere und dann in Enantiomere zerlegt, zeigt also insgesamt vier Peaks. Am 1-Phenylethyl-Polymer 2b-„Si“ ließen sich z. B. N-Desmethyl-chlormezanon 6a (Abb. 1b), das Thalidomidderivat 7a und das Diureticum Cyclopenthiazid 5b, am 1-Cyclohexylethyl-Polymer 2c-„Si“ Thalidomid 7b (Abb. 1c), das Benzodiazepin Ketazolam 8 sowie das Antikoagulans Acenocumarin 9 trennen. Diese Racemate sind zum Teil bereits durch Niederdruckflüssigkeitschromatographie an vernetzten Polyacrylamid-Gelen, allerdings mit höherem Zeitaufwand und zum Teil viel schlechter, getrennt worden. Wie bei den vernetzten Polyacrylamid-Gelen 2 ist auch bei den Silicagel-gebundenen Polyamiden 2-„Si“ die Trennwirkung gegenüber den angeführten Racematen verschieden.

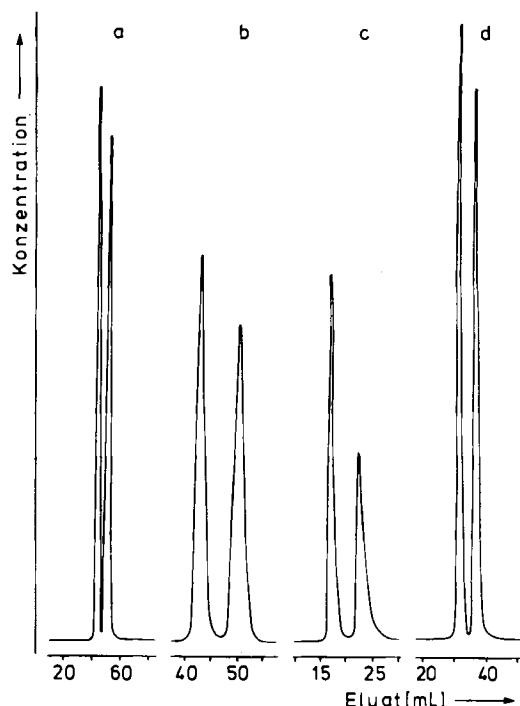
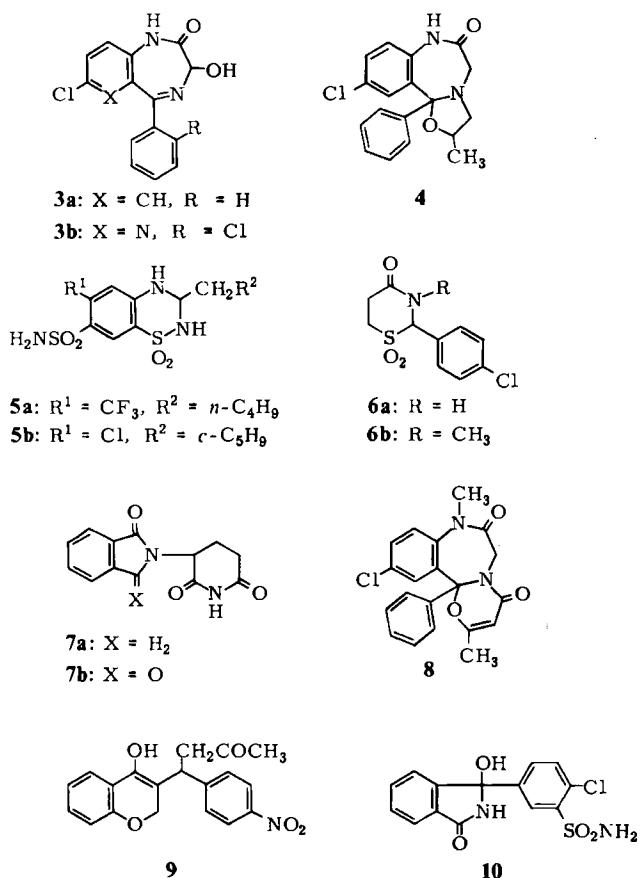


Abb. 1. Chromatographie von a) Penflutizid 5a an 2a-„Si“; b) N-Desmethyl-chlormezanon 6a an 2b-„Si“; c) Thalidomid 7b an 2c-„Si“; d) Chlortalidon 10 (siehe Text). Fließgeschwindigkeit [mL/min], Fließmittelzusammensetzung (n-Hexan/Dioxan): a) 1.5, 53:47; b) 1.0, 65:35; c) 1.0, 75:25; d) 0.7, 55:45.

Ebenso wird das ohne Vernetzer durch Polymerisation von 1a hergestellte lösliche Polyamid in Toluollösung durch nachträgliches Erhitzen mit suspendiertem LiChrosorb® Diol nicht gebunden. Überraschenderweise kommt es jedoch bei der Polymerisation von Monomeren wie 1a in Gegenwart von LiChrosorb® Diol oder Silicagel selbst (LiChrosorb®) auf unbekannte Art zur Verankerung der Polyamide (ca. 10 Gew.-%) an den Silicagelen. Möglicherweise werden Monomer und Radikalstarter von den Silicagelen adsorbiert. Beim Erhitzen würde die Polymerisation dann vorwiegend an der Silicageloberfläche stattfinden, wobei eine mechanische Verknäuelung der wachsenden Polymerenkette in den Poren des Silicagels die Veranklung bewirken könnte. Durch Lösungsmittel wie n-Hexan, Toluol, Dioxan oder 2-Propanol wird das Polymer nicht ausgewaschen.

Das durch Polymerisation von 1a in Gegenwart der Diolphase erhaltene Adsorbens<sup>[9]</sup> eignet sich ebenfalls zur direkten Enantiomerentrennung durch HPLC. Soweit bisher untersucht, werden daran mindestens gleich gute Trennungen wie an den Methacrylat-verankerten Polymerisaten erzielt. Beispiele für Basislinientrennungen sind das Diureticum Chlortalidon 10 (Abb. 1d), das Muskelrelaxans Chlormezanon 6b und das Diazepin Lopirazepam 3b. Die hier beschriebenen Silicagel-gebundenen Polyacryl- und Polymethacrylamide vom Typ 2-„Si“ haben auch nach wiederholten Chromatographieversuchen unveränderte Trenneigenschaften.

Eingegangen am 25. April 1986 [Z 1744]

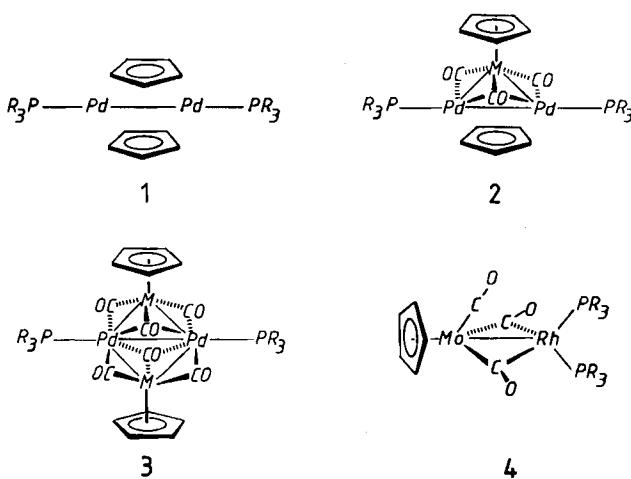
- [1] G. Blaschke, J. Maibaum, *J. Chromatogr.* 366 (1986) 331.
- [2] G. Blaschke, *Angew. Chem.* 92 (1980) 14; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 13.
- [3] G. Blaschke, *J. Liq. Chromatogr.* 9 (1986) 341.
- [4] G. Blaschke, H. Markgraf, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2031.
- [5] H. Kley, *Dissertation*, Universität Münster 1984.
- [6] G. Blaschke, J. Maibaum, *J. Pharm. Sci.* 74 (1985) 438.

- [7] **Arbeitsvorschrift:** 2a-„Si“: Die Suspension von 2.50 g Diolphase (LiChrosorb® Diol 5 µm (Merck, Darmstadt), C=6.64%, H=1.59%) in 20 mL wasserfreiem Dioxan wird im N<sub>2</sub>-Strom mit der Lösung von 1.50 g Methacrylsäureanhydrid in 10 mL wasserfreiem Dioxan sowie mit 0.80 g Diisopropylethylamin in 30 mL wasserfreiem Dioxan versetzt, bei Raumtemperatur (RT) 30 min gerührt, nach 24 h bei RT über einen G4-Glasfilteriegel abgesaugt und mit 100 mL Dioxan gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum bei RT erhält man ein schneeweißes Präparat (C=8.27%, H=1.76%). Die Suspension von 2.5 g dieses Silicagel gebundenen Methacrylsäureesters in 10 mL wasserfreiem Toluol wird unter N<sub>2</sub> mit der Lösung von 7.5 g 1a in 20 mL Toluol sowie der Lösung von 22 mg Azobis(isobutyronitril) in 10 mL Toluol versetzt und unter Rühren 15 min bei 80 °C gehalten. Dann bricht man die Polymerisation durch Zugabe einer Lösung von 200 mg 4-*tert*-Butylbrenzcatechin in 10 mL Toluol ab, filtriert über eine G4-Glasfilternutsche und wäscht mit Toluol, Dioxan, *n*-Hexan sowie 2-Propanol. Nach Trocknen im Vakuum erhält man ca. 3.0 g 2a-„Si“ als weißes Präparat, C=21.35%, H=3.1%, N=1.16%. Entsprechend werden 2b-„Si“ und 2c-„Si“ aus 1b bzw. 1c erhalten; jedoch dauert die Polymerisation 30 statt 15 min.
- [8] **Arbeitsvorschrift:** Die Adsorbentien 2-„Si“ werden als Suspension in 30 mL 2-Propanol bei 450–500 bar in Stahlsäulen (250 × 4 mm) gefüllt. Chromatographiert werden jeweils Lösungen von 3–15 µg des Racemats in Dioxan mit einer Fließgeschwindigkeit von 0.5–2.0 mL/min, wobei sich je nach Fließmittel und -geschwindigkeit ein Druck von 20–100 bar einstellt. Detektiert wird mit einer Durchflusszelle bei 254 nm.
- [9] **Arbeitsvorschrift:** Man erhitzt die Suspension von 2.5 g nicht weiter modifiziertem LiChrosorb® Diol 5 µm unter Röhren in N<sub>2</sub>-Atmosphäre in der Lösung von 7.5 g 1a und 22 mg Azobis(isobutyronitril) in 40 mL wasserfreiem Toluol [10] 15 min auf 80 °C, bricht dann die Reaktion durch Zugabe von 200 mg 4-*tert*-Butylbrenzcatechin in 10 mL Toluol ab, wäscht wie in [7] beschrieben und erhält ca. 2.8 g eines weißen Präparats, C=12.48%, H=2.06%, N=0.65%. FT-IR:  $\tilde{\nu}$ =1680 (Amid), 1732 cm<sup>-1</sup> (Ester). Die Beladung des Silicagels mit dem Polymerisat beträgt etwa 10 Gew.-%.
- [10] Mit dem weniger polaren Cyclohexan anstelle von Toluol als Lösungsmittel wird die gleiche Beladung mit Polymerisat bereits mit 0.75 g 1a erhalten.

## Die Isolobal-Analogie „d<sup>6</sup>-CpM(CO)<sub>3</sub><sup>⊖</sup>—O—Cp<sup>⊖</sup>“ \*\*

Von Peter Hofmann\* und Helmut R. Schmidt

Das Isolobal-Konzept<sup>[1]</sup> hat sich vor allem in der Organometall-Chemie als tragfähiges Prinzip bei der Beschreibung komplizierter Strukturen und Bindungsverhältnisse sowie bei der Syntheseplanung<sup>[2]</sup> erwiesen. Wir zeigen hier eine interessante isolobale Analogie zwischen dem ubiquitären Liganden C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>⊖</sup> (Cp<sup>⊖</sup>) und Tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)metallat-Ionen [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)M(CO)<sub>3</sub>]<sup>⊖</sup> (M=Cr, Mo, W) mit d<sup>6</sup>-Elektronenkonfiguration des Metalls auf.



[\*] Prof. Dr. P. Hofmann, Dipl.-Chem. H. R. Schmidt  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

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

In neuerer Zeit sind bimetallische Sandwichverbindungen und Cluster bekannt und strukturell charakterisiert worden, in denen Cp<sup>⊖</sup>-Liganden und CpM(CO)<sub>3</sub><sup>⊖</sup>-Einheiten einander offenbar ersetzen können. Beispiele sind 1<sup>[3]</sup>, 2<sup>[4]</sup> und 3<sup>[5]</sup>. Untersuchungen der Elektronenstruktur von 1 und seiner Analoga zeigen<sup>[6]</sup>, daß Cp<sup>⊖</sup> hier nur als Vier-elektronendonator fungiert, was bei Clustern wie 2 und 3 anscheinend den M-Pd-Metall-Metall-Wechselwirkungen und  $\mu_2$ - sowie  $\mu_3$ -CO-Brücken zwischen den Metallen entspricht. Auch die einkernigen Gruppen CpNi(CO)<sup>⊕</sup>, Ni(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>⊕</sup>, Rh(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>⊕</sup> oder Cu(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>⊕</sup> sind als Bindungspartner von CpM(CO)<sub>3</sub><sup>⊖</sup>-Einheiten bekannt<sup>[7]</sup>, wobei jeweils Wechselwirkungen sowohl zwischen M und dem zweiten Metall als auch zwischen diesem und zwei Carbonyl-C-Atomen des CpM(CO)<sub>3</sub><sup>⊖</sup>-Fragments auftreten, wie etwa in 4<sup>[7c]</sup>. Seit kurzem kennt man zudem einen Pd<sub>3</sub>Mo-Cluster<sup>[8]</sup>, in welchem CpMo(CO)<sub>3</sub><sup>⊖</sup> als Sechselektronenligand vorliegt. Die in Kenntnis dieser Strukturen zu vermutende<sup>[5b]</sup> isolobale Beziehung zwischen Cp<sup>⊖</sup> und d<sup>6</sup>-CpM(CO)<sub>3</sub><sup>⊖</sup> in Systemen wie 2, 3 oder 4 und die generelle Fähigkeit solcher d<sup>6</sup>-Bausteine, Cp<sup>⊖</sup> in variablen Bindungssituationen zu vertreten, ist Gegenstand dieses Beitrags.

Entscheidend für die elektronische Verwandtschaft zu Cp<sup>⊖</sup> sind die höchsten besetzten Valenz-MOs von CpM(CO)<sub>3</sub><sup>⊖</sup>, 1a, und 1e<sup>[9]</sup>, die z<sup>2</sup>-, x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>- und xy-Charakter am Metallzentrum aufweisen („pseudo-t<sub>2g</sub>-Satz“)<sup>[1b]</sup> und π\*-Anteile der drei CO-Liganden bindend eingemischt haben.

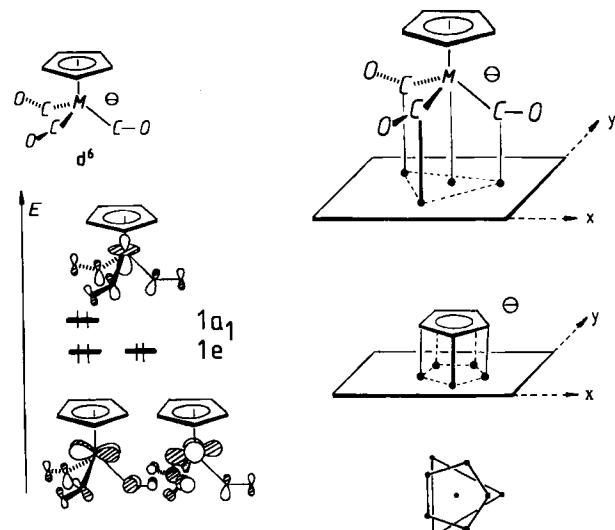


Abb. 1. Links: Qualitative Darstellung der drei höchsten besetzten Valenz-MOs von CpMo(CO)<sub>3</sub><sup>⊖</sup> [10]; rechts (von oben nach unten): Ebenen für die Konturdarstellung der MOs (siehe Abb. 2) von CpMo(CO)<sub>3</sub><sup>⊖</sup> und von Cp<sup>⊖</sup>; Größenvergleich von Cp-Fünfring und C<sub>3</sub>-Dreieck der Carbonyl-C-Atome von CpMo(CO)<sub>3</sub><sup>⊖</sup>.

Abbildung 1 zeigt links diese drei MOs in qualitativer Darstellung (für abgewinkelte M-C-O-Einheiten wie in 2 oder 3), Abbildung 2 gibt links ihre Konturdarstellung<sup>[10]</sup> in einer Ebene unterhalb der drei Carbonyl-C-Atome wieder, vergleichbar mit der entsprechenden Darstellung der drei besetzten π-MOs von Cp<sup>⊖</sup> in Abbildung 2 rechts. Aussehen und nodale Eigenschaften der jeweils drei MOs sind für beide Systeme in der gezeigten Ebene, d. h. gegenüber einem potentiellen Bindungspartner an dieser Stelle, sehr ähnlich; Cp-Fünfring und C<sub>3</sub>-Dreieck der Carbonyl-C-Atome haben zudem vergleichbare Dimensionen (siehe Abb. 1, rechts).