

Abb. 1. Oben: Kalottenmodell (SCHAKAL-Programm) nach den optimierten Geometrien [23] des Wirt-Gast-Moleküls **2c** · Pyren. Unten: Kalottenmodell (SCHAKAL-Programm) nach den optimierten Geometrien [23] des Wirt-Gast-Moleküls **1d** · Pyren.

dungszentren an der Peripherie liegen<sup>[2,3]</sup>. Wie in den vorstehenden Zuschriften mitgeteilt, haben J. F. Stoddart et al. nach der in<sup>[8]</sup> beschriebenen Methode ein Tetrakation vom Typ **1** mit zwei *p*-Xylylen-Brücken synthetisiert und Wirt-Gast-Verbindungen mit Dimethoxybenzolen charakterisiert<sup>[25]</sup>.

Eingegangen am 15. Juli 1988 [Z 2863]

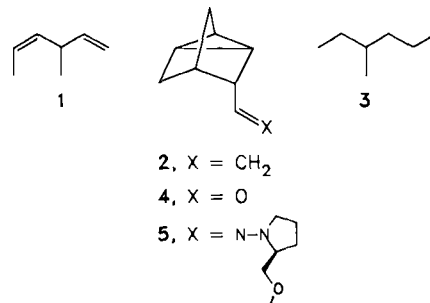
## Gaschromatographische Trennung enantiomerer Olefine\*\*

Von Jens Ehlers, Wilfried A. König\*, Sabine Lutz, Gerhard Wenz und Heindirk tom Dieck\*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Enantiomerenüberschuß bei katalytischen Reaktionen olefinischer Substrate ist häufig nur mit großen Schwierigkeiten zu bestimmen, da Substanzgemische entstehen können und zudem die Drehwerte vieler Verbindungen nicht bekannt sind. Da außerdem die Synthese von Diastereomeren Probleme bereiten kann, läßt sich die Enantioselektivität quantitativ oft nicht oder nur mit großem Aufwand erfassen.

Wir konnten zeigen, daß optisch aktive 1,4-Diaza-1,3-diene (dad = R<sup>1</sup>N=CR'-CR''=NR<sup>2</sup>) in katalytisch aktiven Fragmenten „(dad)Fe“ die enantioselektive Verknüpfung von Dienen zu Cyclodimeren katalysieren<sup>[1]</sup>. Auch die Reaktion von Ethen mit 1,3-Dienen und Norbornadien wird unter milden Bedingungen bewirkt. So wird aus (*E*)-1,3-Pentadien und Ethen (*Z*)-3-Methyl-1,4-hexadien **1** erhalten. Norbornadien ergibt entsprechend *endo*-3-Vinyl-nortricyclan **2**, das auch schon mit Cobaltkatalysatoren erhalten wurde<sup>[2]</sup>. Bei Verwendung chiraler dad-Cokatalysa-



toren findet man optisch aktive Produkte. Der Enantiomerenüberschuß und die Konfiguration des Hauptisomers konnten – mit entsprechendem Arbeitsaufwand – für **1** durch Hydrierung und Vergleich des Drehwerts mit dem von unabhängig synthetisiertem optisch reinem 3-Methylhexan **3** bestimmt werden<sup>[3,4]</sup>. Im Falle von **2** wurde die Vinylgruppe durch Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure und Spaltung mit Periodsäure in eine Aldehydfunktion überführt (**4**) und daraus das Aldehyd-SAMP-hydrazone **5**<sup>[5]</sup> hergestellt. Am OCH<sub>3</sub>-Signal von **5** konnte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch der *ee*-Wert ermittelt werden.

Von König et al. wurden kürzlich neue α- und β-Cyclodextrinphasen als chirale stationäre Phasen für die Kapillar-Gaschromatographie eingeführt<sup>[6]</sup>, die zur Trennung einer Vielfalt von Enantiomeren bei Temperaturen bis min-

- [1] Übersicht: F. P. Schmidtchen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 36 (1988) 8.
- [2] Übersicht: F. Vögtle, H.-G. Löhr, J. Franke, D. Worsch, *Angew. Chem.* 97 (1985) 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 727.
- [3] Übersicht: F. Diederich, *Angew. Chem.* 100 (1988) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 362.
- [4] C. Tanford, *Science Washington* 200 (1978) 1012.
- [5] J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 467, und frühere Veröffentlichungen.
- [6] A. Ledwith, H. J. Woods, *J. Chem. Soc. C* 1970, 1422.
- [7] B. G. White, *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969) 2000.
- [8] W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Tetrahedron* 42 (1986) 1665; *Angew. Chem.* 95 (1983) 501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 489.
- [9] W. Geuder, *Dissertation*, Universität Würzburg 1985.
- [10] W.-K. Gries, *Dissertation*, Universität Würzburg 1987.
- [11] Ob die von K. Saigo, R.-J. Lin, M. Kubo, A. Youda, M. Hasegawa (*J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1996) beschriebene Ausbeuteerhöhung als Templateffekt zu deuten ist, muß offen bleiben, da der gebildete Makrocyclus im Kristall Benzol nur im Gitter bindet.
- [12] IR-, UV-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sowie Elementaranalysen stehen in Einklang mit den beschriebenen Strukturen.
- [13] H.-J. Schneider, W. Müller, D. Güttles, *Angew. Chem.* 96 (1984) 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 910.
- [14] P. Job, *Ann. Chim. Paris* 9 (1928) 113; E. Asmus, *Z. Anal. Chem.* 183 (1961) 321, 401.
- [15] A. J. Blacker, J. Jazwinski, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 1.
- [16] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 2703.
- [17] G. Scatchard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 51 (1949) 660.
- [18] F. Diederich, K. Dick, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 8024.
- [19] Eine Diskussion der einzelnen Werte ist wegen der Ungenauigkeit der Methode nicht möglich. Vgl. M. A. Petti, T. J. Sheppard, D. A. Dougherty, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 807.
- [20] Mit geringen Änderungen wurde die für Enantiomerentrennungen entwickelte Apparatur übernommen: V. Prelog, M. Dumić, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 5.
- [21] A. Xenakis, C. Tondre, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 4737.
- [22] A. J. Blacker, J. Jazwinski, J.-M. Lehn, F. X. Wilhelm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1035.
- [23] MM2-Programm: N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8127. Die Abstände beziehen sich auf die Atomschwerpunkte.
- [24] F. Vögtle, W. M. Müller, U. Werner, H. W. Losensky, *Angew. Chem.* 99 (1987) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 901.
- [25] B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 11; P. R. Ashton, B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 100 (1988) 1608 bzw. 27 (1988) Nr. 11.

[\*] Prof. Dr. H. tom Dieck, Dipl.-Chem. J. Ehlers  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13  
Prof. Dr. W. A. König, Dipl.-Chem. S. Lutz  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13  
Dr. G. Wenz  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Jakob-Welder-Weg 11, D-6500 Mainz

[\*\*] Diazadiene als Steuerliganden in der homogenen Katalyse, 16. Mitteilung. – 15. Mitteilung: H. tom Dieck, M. Mallien, R. Diercks, *J. Mol. Catal.*, im Druck. – 14. Mitteilung: M. Mallien, E. T. K. Haupt, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1091; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1062.

destens 210°C geeignet sind. Die Enantiomerentrennung des Aldehyds **4** gelang an Heptakis(2,3,6-tri-*O*-*n*-pentyl)- $\beta$ -cyclodextrin als stationärer Phase. Erstaunlicherweise ließen sich aber auch die Olefine **1** (Abb. 1) und **2** mühe-

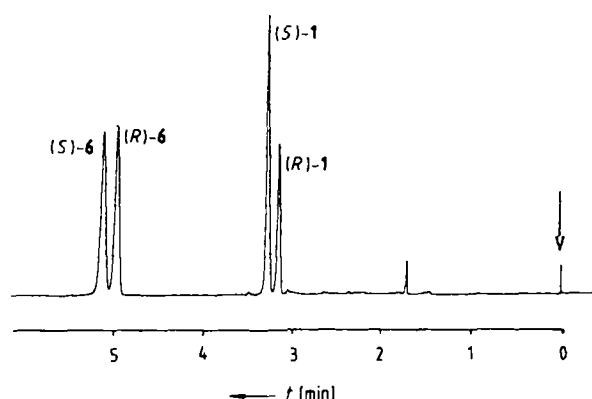


Abb. 1. Gaschromatographische Trennung der chiralen Olefine **1** und **6** (42m-Perpentyl- $\beta$ -CD-Säule, 25°C, 1 bar H<sub>2</sub>, Headspace-Injektion).

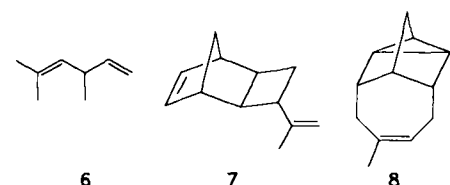
los in ihre Enantiomeren trennen. Die Ergebnisse (Tabelle 1) stimmen mit dem auf chemischen Weg ermittelten Enantiomerenüberschuß gut überein. Über chromatographische Trennungen chiraler Olefine ist bislang nur vereinzelt berichtet worden<sup>[7]</sup>.

Tabelle 1. Enantiomerausbeute und absolute Konfiguration des Hauptisomers gaschromatographisch getrennter Katalyseprodukte.

Produkt	ee [%] (Konfiguration)	$[\alpha]_D^{25}$ [a] (c [g mL <sup>-1</sup> ])	Steuerligand [b]
<b>1</b>	37 (S)	-34.8 (0.1)	
<b>2</b>	20 (?)	-12.6 (rein)	
<b>6</b>	31 (S)	-12.0 (0.8)	
<b>7</b>	34 (?)	[c]	

[a] **1** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **6** in Et<sub>2</sub>O. [b] o-py = 2-Pyridyl; R = (1*R*,2*S*,5*R*)-Menthyl. [c] Nicht bestimmt.

In weiteren Versuchen konnte gezeigt werden, daß auch aus Ethen und 2-Methyl-1,3-pentadien am optisch aktiven Katalysator erhaltenes 3,5-Dimethyl-1,4-hexadien **6**<sup>[4]</sup> an



dieser Phase getrennt wird (Abb. 1). Schließlich wurden auch zwei Produkte der eisenkatalysierten Addition von Isopren an Norbornadien (**7** und **8**) untersucht. Das *exo*-Addukt **7** wird getrennt (Tabelle 1), das 2,6-*endo*-Addukt **8** dagegen nicht, was mit seiner kugelförmigen Gestalt oder dem Fehlen einer sterisch leicht zugänglichen Doppelbindung zusammenhängen könnte.

Die Möglichkeit, viele chirale Olefine gaschromatographisch einfach trennen zu können, wird der Optimierung enantioselektiver homogenkatalytischer Reaktionen neue Impulse geben.

## Experimentelles

**1** wird aus (*E*)-1,3-Pentadien und Ethen im Überschuß (in einer Glasampulle, 50 bar Gegendruck) in Gegenwart von 1 Mol-% „(dad)Fe“ [1] bei Raumtemperatur erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.75 (dddd), 5.43 (dq), 5.22 (ddq), 4.97 (ddd), 4.89 (ddd), 3.45 (ddq), 1.61 (dd), 1.05 (d). – Hydrierung von **1** an Pd/C ergibt 3-Methylhexan **3**. Optisch reines (*R*)-(-)-3-Methylhexan wird in Anlehnung an [3] aus (*S*)-(-)-Citronellol erhalten: Dieses wird über Tosylierung und Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> in das Olefin überführt, das nach Oxidation mit *m*-Chlorbenzoesäure und Spaltung mit Periodsäure (*S*)-4-Methylhexanal liefert, das nach Wolff-Kishner zu (*R*)-(-)-**3** reduziert wird:  $[\alpha]_D^{25}$  = -6.8 ( $c$  = 0.1 in Et<sub>2</sub>O) [4]. Über unsere gaschromatographische Trennung und den *ee*-Wert von **1** errechnen wir +6.5 für (*S*)-(+)-**3** ( $c$  = 0.1 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

**2**: Aus Norbornadien und Ethen analog zu **1**. <sup>13</sup>C-NMR (90.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 139.33, 114.46, 48.28, 34.29, 34.17, 29.13, 14.19, 11.28, 9.54. – MS (70 eV):  $m/z$  120 (23%, *M*<sup>+</sup>), 105 (80), 92 (100), 91 (96), 79 (89), 77 (49), 66 (68).

**4**: IR:  $\tilde{\nu}$  = 1760 cm<sup>-1</sup> (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.64 (<sup>3</sup>J = 2.3 Hz, CHO). – MS (70 eV):  $m/z$  122 (25%, *M*<sup>+</sup>), 93 (57), 91 (97), 79 (25), 78 (74), 77 (100), 66 (38). – Gaschromatographische Trennung bei 50°C isotherm (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

**5**: Aus **4** in Anlehnung an [5]. <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.394, 3.390 (OCH<sub>3</sub>). – MS (70 eV):  $m/z$  234 (3, *M*<sup>+</sup>), 189 (100), 118 (21), 93 (16), 91 (32), 77 (20), 70 (30). – *ee* aus dem NMR-Spektrum: 20%.

**6**: Aus 2-Methyl-1,3-pentadien analog zu **1**. <sup>13</sup>C-NMR (90.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 149.4, 130.9, 128.6, 111.7, 36.5, 25.7, 20.6, 17.8. – <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.76 (ddd), 4.96 (ddq), 4.95 (dd), 4.88 (dd), 3.04 (ddq), 1.69 (d), 1.62 (d), 1.03 (d). – MS (70 eV):  $m/z$  110 (36%, *M*<sup>+</sup>), 95 (100), 67 (64), 55 (37), 53 (14), 41 (37), 39 (29).

Synthese von **7** und **8** aus Norbornadien und Isopren; Reinigung über präparative GC sowie Abtrennung von Isodimeren. – **7**: <sup>13</sup>C-NMR (90.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 148.8, 135.8, 135.0, 107.4, 44.4, 44.1, 42.3, 40.6, 40.4, 33.3, 24.9, 20.5. – MS (70 eV):  $m/z$  160 (5%, *M*<sup>+</sup>), 94 (58), 93 (46), 92 (52), 91 (83), 79 (100), 66 (65), 39 (30). – Gaschromatographische Trennung mit Temperaturprogramm:  $T_0$  = 50°C,  $T$ -Anstieg 2°/min, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Retentionszeiten ca. 26 und 26.2 min. – **8**: <sup>13</sup>C-NMR (90.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 134.9, 121.4, 41.2, 40.9, 40.6, 35.4, 29.7, 27.5, 13.7, 10.6. – MS (70 eV):  $m/z$  160 (16%, *M*<sup>+</sup>), 94 (30), 91 (52), 81 (23), 80 (100), 79 (71), 77 (29), 39 (29).

Eingegangen am 1. Juli 1988 [Z 2840]

## CAS-Registry-Nummern:

( $\pm$ )-**1**: 117310-08-4 / (*S*)-**1**: 117406-02-7 / ( $\pm$ )-**2**: 117310-11-9 / ( $\pm$ )-**6**: 117310-09-5 / (*S*)-**6**: 117406-03-8 / ( $\pm$ )-**7**: 117310-10-8 / ( $\pm$ )-**8**: 117310-12-0 / Heptakis(2,3,6-tri-*O*-*n*-pentyl)- $\beta$ -cyclodextrin: 117340-78-0.

- [1] H. tom Dieck, J. Dietrich, *Angew. Chem.* 97 (1985) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 781; *Chem. Ber.* 117 (1984) 694.
- [2] J. E. Lyons, H. K. Myers, A. Schneider, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 638.
- [3] K. Mori, T. Suguro, M. Uchida, *Tetrahedron* 34 (1978) 3119.
- [4] Bei P. A. Levene, R. E. Marker, *J. Biol. Chem.* 91 (1931) 761, wird für (*S*)-(+)-**3**  $[\alpha]_D^{25}$  = 3.67 angegeben und über mutmaßlich falsche Vergleiche auf 9.9 hochgerechnet. Für (*S*)-(+)-2,4-Dimethylhexan, das Hydrierungsprodukt von **6**, wird  $[\alpha]_D^{25}$  zu 21.3 (homogen) angegeben. Über eine chirale Katalyse, gaschromatographische *ee*-Bestimmung und Hydrierung kann für **6** die *R/S*-Zuordnung in Abbildung 1 getroffen werden:  $[\alpha]_D^{25}$  des Hydrierungsprodukts wird zu +19.5 ( $c$  = 0.15 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) berechnet.
- [5] D. Enders, H. Kipphardt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 33 (1985) 882.
- [6] W. A. König, S. Lutz, G. Wenz, *Angew. Chem.* 100 (1988) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 979; W. A. König, S. Lutz, G. Wenz, E. von der Bey, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 11 (1988) 506; W. A. König, S. Lutz, C. Colberg, N. Schmidt, G. Wenz, E. von der Bey, A. Mosandl, C. Günther, A. Kustermann, *ibid.* (1988), im Druck.
- [7] Gaschromatographische Trennung an einem chiralen Rh-Komplex: V. Schurig, *Angew. Chem.* 89 (1977) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 110; gaschromatographische Trennungen z. B. von  $\alpha$ -Pinen an methylierten Cyclodextrinphasen: T. Koscielski, D. Sybilska, S. Belniak, J. Jurczak, *Chromatographia* 21 (1986) 413; V. Schurig, H.-P. Novotny, *J. Chromatogr.* 441 (1988) 155; flüssig-chromatographische Trennungen an chiralen Pt-Komplexen: M. Goldmann, Z. Kustanovich, A. Tishbee, E. Gil-Av, *Vth Int. Symp. Column Liquid Chromatogr.* (Avignon, Mai 1981); J. Köhler, G. Schomburg, *Chromatographia* 14 (1981) 559; *J. Chromatogr.* 255 (1983) 311.