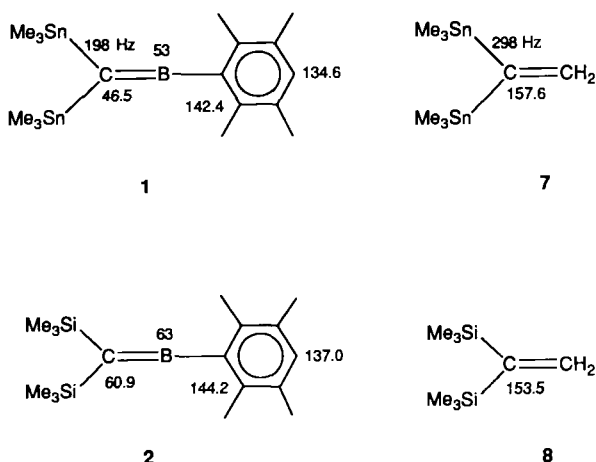


Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **1**, **4** und **6**. Standard für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren TMS, für ^{11}B -NMR-Spektren $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

1: Ausbeute (bezogen auf **4**) NMR-spektroskopisch ca. 95% – ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 0.27 (s, 18 H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 2.23, 2.59 (je s, je 6 H, *o*- und *m*- CH_3), 7.09 (s, 1 H, *p*-H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , -80°C): δ = -5.2 (q, 6 C, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 355.7 Hz), 19.7, 21.3 (je q, je 2 C, *o*- und *m*- CH_3), 46.5 (br. s, 1 C, CB, $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 198 Hz), 126.5 (br. s, 1 C, *i*-C), 133.6, 142.4 (je s, je 2 C, *m*- und *o*-C), 134.6 (d, 1 C, *p*-C); ^{11}B -NMR (96 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 53 ($\nu_{1/2}$ = 680 Hz)

4: blaßgelbe Kristalle, Fp = 106°C , Ausbeute 12%. – ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 0.00 (s, 18 H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 0.09, 0.32 (je s, je 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.07, 2.16 (je s, je 6 H, *o*- und *m*- CH_3), 6.82 (s, 1 H, *p*-H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , -40°C): δ = -6.9 (q, 6 C, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 313.6 Hz), 0.0, 0.6 (je q, je 3 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 19.9 (q, 4 C, *o*- und *m*- CH_3), 54.3 (br. s, 1 C, Sn_2CB , $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 277.7 Hz), 129.7 (d, 1 C, *p*-C), 132.5, 133.6 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C), 138.4 (br. s, 1 C, *i*-C), 171.8 (s, 1 C, SiCC, $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 37 Hz), 197.1 (br. s, 1 C, SiCB, $^3J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 101 Hz); ^{11}B -NMR (96 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 39 ($\nu_{1/2}$ = 764 Hz)

6: Ausbeute NMR-spektroskopisch quantitativ. – ^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = -0.41 , -0.30 (je s, je 9 H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 1.26 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.05, 2.21 (je s, je 6 H, *o*- und *m*- CH_3), 6.72 (s, 1 H, *p*-H), 7.19, 8.39 (je br. s, je 2 H, *o*- und *m*- H_{pyr}); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , -80°C): δ = -6.8 , -6.2 (je q, je 6 C, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 294.2, 299.7 Hz), 20.2, 20.7 (je q, je 2 C, *o*- und *m*- CH_3), 29.6 (q, 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.3 (s, 1 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 80.1 (br. s, 1 C, CB, $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 325 Hz), 122.7 (d, 2 C, *m*- C_{pyr}), 129.3 (d, 1 C, *p*- C_{pyr}), 132.4, 135.6 (je s, je 2 C, *o*- und *m*- C_{pyr}), 142.7 (d, 2 C, *o*- C_{pyr}), 165.1 (s, 1 C, *p*- C_{pyr}), *i*-C konnte nicht lokalisiert werden; ^{11}B -NMR (96 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 41 ($\nu_{1/2}$ = 1445 Hz).



Schema 2.

Das C-Atom der B-C-Doppelbindung ist in **1** um $\Delta\delta$ = 14.4 stärker abgeschirmt als in **2**, das entsprechend substituierte C-Atom in **7**^[9] dagegen ist relativ zu dem in **8**^[10] um $\Delta\delta$ = 4.1 entschirmt. Offensichtlich ist die B-C-Doppelbindung in **1** stärker entsprechend Grenzformel **B** polarisiert als in **2**^[11]. Die *ortho*- und *para*-C-Atome sind in **1** weniger entschirmt als in **2**. Die darin deutlich werdende geringere Delokalisierung von π -Elektronen des Durylrings zum Boratom und die stärkere Polarisierung der B-C-Doppelbindung gemäß **B** weisen auf eine geringere π -Elektronendichte am Boratom von **1** als von **2**. Dies sollte zu einer geringen Entschirnung des Boratoms in **1** relativ zu dem in **2** führen. Experimentell finden wir dagegen eine Abschirmung um $\Delta\delta$ = 10, die wir auf C-Sn-Hyperkonjugation entsprechend

Grenzformel **C** zurückführen. In Methylenboranen mit extrem starker σ - π -Wechselwirkung (Verbrückung)^[7] beträgt $\delta(^{11}\text{B})$ 18–20.

Die entsprechend Grenzformel **C** zu erwartende Schwächung der C_{sp^2} -Sn-Bindungen wird experimentell durch die kleine Kopplungskonstante $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ von **1**, die nur 198 Hz beträgt^[12], bestätigt^[13]. Im Addukt **6**, in dem C-Sn-Hyperkonjugation wegen der Auffüllung der Elektronenlücke am Boratom durch 4-*tert*-Butylpyridin keine Rolle spielt, liegt die entsprechende Kopplung mit 325 Hz in dem Bereich, der für C_{sp^2} -Sn-Bindungen bei geminalen Trimethylstannylgruppen charakteristisch ist (vgl. 298 Hz in **7**^[9]).

Eingegangen am 27. November 1989 [Z 3656]

CAS-Registry-Nummern:

1, 125685-57-6; **2**, 120638-21-3; **3**, 120638-19-9; **4**, 125685-58-7; **5**, 125685-59-8; **6**, 125685-60-1; Bis(trimethylsilyl)acetylen, 14630-40-1; 4-*tert*-Butylpyridin, 3978-81-2.

- [1] C. Eaborn, K. C. Pande, *J. Chem. Soc.* 1960, 1566; C. Eaborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1255, zit. Lit.
- [2] T. G. Traylor, H. J. Berwin, J. Jerkunica, M. L. Hall, *Pure Appl. Chem.* 30 (1972) 599, zit. Lit.
- [3] J. B. Lambert, G. Wang, D. H. Teramura, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 5422, zit. Lit.
- [4] Einen quantitativen Vergleich ermöglichen die σ^+ -Werte von $\text{CH}_2\text{-SnMe}_3$ (-0.92) und $\text{CH}_2\text{-SiMe}_3$ (-0.62): W. Hausteine, J. J. Berwin, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 829.
- [5] X. Li, J. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5586, zit. Lit.
- [6] G. A. Olah, A. L. Berrier, L. D. Field, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1349.
- [7] C. Wiczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 102 (1990) 435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990), Nr. 4.
- [8] M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 101 (1989) 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 784.
- [9] T. N. Mitchell, A. Amamria, B. Fabisch, H. G. Kuivila, T. J. Karol, K. Swami, *J. Organomet. Chem.* 259 (1983) 157.
- [10] G. Fritz, W. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 448 (1979) 55.
- [11] Der Teil der Abschirmung der C-Atome der B-C-Doppelbindung von **1** und **2**, der auf Anisotropie durch Nachbarschaft zum dikoordinierten Boratom beruht, dürfte ähnlich groß sein wie die Abschirmung der *ipso*-C-Atome in **1** und **2** relativ zu denen in **4** bzw. **5**, die an trikoordinierte Boratome gebunden sind ($\Delta\delta \approx 12$). Die übrige Abschirmung von $\Delta\delta = 99$ bei **1** (81 bei **2**) relativ zu **7** (bzw. **8**) zeigt Polarisierung entsprechend Grenzformel **B** an.
- [12] Eine Übersicht über $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$: B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 16 (1985) 73.
- [13] Daß die $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ -Kopplung innerhalb der SnMe_3 -Gruppen bei **1** 56 und 61.5 Hz größer als bei **6** ist, kann ebenfalls als Hinweis auf die Beteiligung von Grenzformel **C** gesehen werden.

Polysiloxan-gebundenes Permethyl- β -cyclodextrin – eine chirale stationäre Phase mit großer Anwendungsbreite in der gaschromatographischen Enantiomerentrennung **

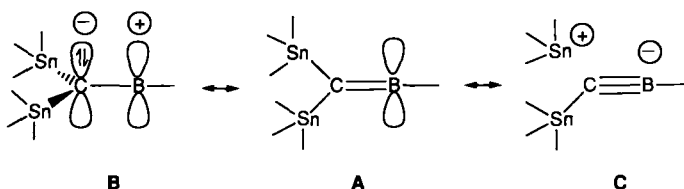
Von Peter Fischer*, Reiner Aichholz, Uwe Bölz, Markus Juza und Siegfried Krimmer

Professor Franz Effenberger zum 60. Geburtstag gewidmet

Derivatisierte Cyclodextrine haben in jüngster Zeit als chirale stationäre Phasen für die Kapillargaschromatographie

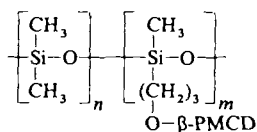
[*] Priv.-Doz. Dr. P. Fischer, Dipl.-Ing. R. Aichholz, Dipl.-Chem. U. Bölz, M. Juza, Dipl.-Chem. S. Krimmer
Institut für Organische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Chirale Erkennung in der Kapillargaschromatographie, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Fa. Carlo Erba Instruments, D-6238 Hofheim, gefördert. – 2. Mitteilung: P. Fischer, R. Aichholz, U. Bölz, *HRC CC J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 13 (1990), im Druck.



zunehmendes Interesse gefunden^[1-3]. Beschrieben wurden bislang direkt mit unterschiedlich derivatisierten Cyclodextrinen belegte Kapillarsäulen^[1,3] (diese sind auch kommerziell erhältlich) sowie Säulen, deren stationäre Phase eine physikalische Mischung eines Polysiloxans mit einem Cyclodextrin ist (z. B. OV-1701 mit 10% Permethyl- β -cyclodextrin^[2]). Diese Phasen ermöglichen teilweise spektakuläre chromatographische Enantiomerentrennungen, haben jedoch den Nachteil, daß häufig für ein bestimmtes Trennproblem maßgeschneidert derivatisierte Cyclodextrine benötigt werden (Tripentyl-, Dipentyl/acetyl- etc.)^[3]. Bei reinen Cyclodextrin-Phasen liegt ein weiteres Problem darin, daß der (zwangsläufig polare) chirale Selektor auch zum Aufbau des Gerüsts der Trennphase dient und diese somit unnötig polaren Charakter erhält.

Wir haben daher versucht, das Bauprinzip chiraler Amid-Phasen wie Chirasil-val^[4] auf Cyclodextrin-Phasen zu übertragen und den chiralen Selektor *chemisch* an ein Polysiloxangerüst zu binden, um so allgemeiner einsetzbare, eventuell thermisch und chemisch stabilere Cyclodextrin-Phasen zu erhalten. Wir berichten hier über erste Ergebnisse mit einer chiralen Phase auf Poly(dimethylsiloxan)-Basis, die als chirale Seitenkette ca. 5% Permethyl- β -cyclodextrin (PMCD) enthält (Schema 1).



Schema 1. Struktur der Poly(dimethylsiloxan)-Cyclodextrin-Phase; $m:n = 1:20$, d. h. ca. 5% chirale Seitenkette.

Zur Synthese der neuen Phase^[5] wird im ersten Schritt β -Cyclodextrin mit Allylbromid umgesetzt. Dabei werden ca. 30% der OH-Gruppen in 6-Stellung in die entsprechenden Allyloxy-Gruppen überführt; die verbleibenden freien OH-Gruppen werden anschließend vollständig methyliert (NaH in $\text{Me}_2\text{SO}/\text{CH}_3\text{I}$). Im letzten Schritt wird das so gewonnene O-Allyl-permethyl- β -cyclodextrin über eine Hydrosilylierung (Katalysator $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$)^[6] an Si-H-haltiges (ca. 7%) Permethylpolysiloxan gebunden. Die fertige Phase wird zur Reinigung mehrfach umgefällt und statisch auf eine entsprechend silylierte Glasoberfläche aufgezogen. Eine so belegte Säule läßt sich temperaturprogrammiert bis 280 °C betreiben, obwohl die stationäre Phase weder quervernetzt noch chemisch an die Glasoberfläche gebunden ist.

Abbildung 1 zeigt für eine Reihe von Alkandiolen die Trennung in die Antipoden. Die Dirole wurden im Gemisch *ohne* Derivatisierung temperaturprogrammiert (4 K pro min) analysiert; das Chromatogramm zeigt für alle *R/S*-Paare Trennung bis zur Basislinie oder zumindest 90% Tal. Bislang war für die gaschromatographische Trennung enantiomerer Dirole Trifluoracetylierung^[3a] und/oder Aufnahme unter isothermen Bedingungen notwendig^[7]. Das nur schwache Tailing der Diol-Peaks trotz der beiden freien OH-Gruppen pro Molekül belegt die hohe Inertheit dieser Säule und der neuen Phase^[8].

Auch für α -Hydroxycarbon- und -dicarbonsäuremethylester, jeweils mit nicht derivatisierter α -OH-Funktion, läßt sich eine ausgezeichnete Auflösung erzielen (siehe Tabelle 1 und Abb. 2a). Selbst bei α -Bromcarbonsäuremethylestern gelingt die Trennung bis zur Basislinie (Abb. 2b)^[9]. Mit zunehmendem Abstand zwischen dem stereogenen Zentrum und der COOR-Funktion werden die Trennfaktoren (α -Wer-

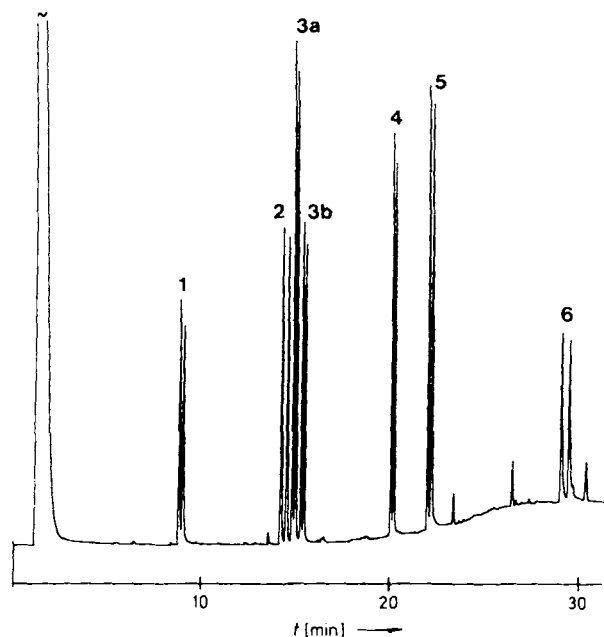


Abb. 1. Enantiomerentrennung von aliphatischen Diolen an einer Glaskapillarsäule, belegt mit einem mit 5% Trimethylenoxy-permethyl- β -cyclodextrin modifizierten Poly(dimethylsiloxan) (siehe Text): 30 m \times 0.3 mm; 0.8 bar H_2 ; 100–220 °C; 4 K pro min; FID-Detektion. 1 = 1,2-Pentandiol; 2 = *trans*-1,2-Cyclohexandiol; 3a,b = 2-Cetyl-1,3-hexandiol (Diastereoisomerenpaar); 4 = 1-Cyclohexyl-1,2-ethandiol; 5 = 1-Phenyl-1,2-ethandiol; 6 = 1-(4-Chlorphenyl)-1,2-ethandiol.

te, siehe Tabelle 1) allerdings rasch kleiner; 4-Bromhexansäuremethylester wird aber noch sauber getrennt.

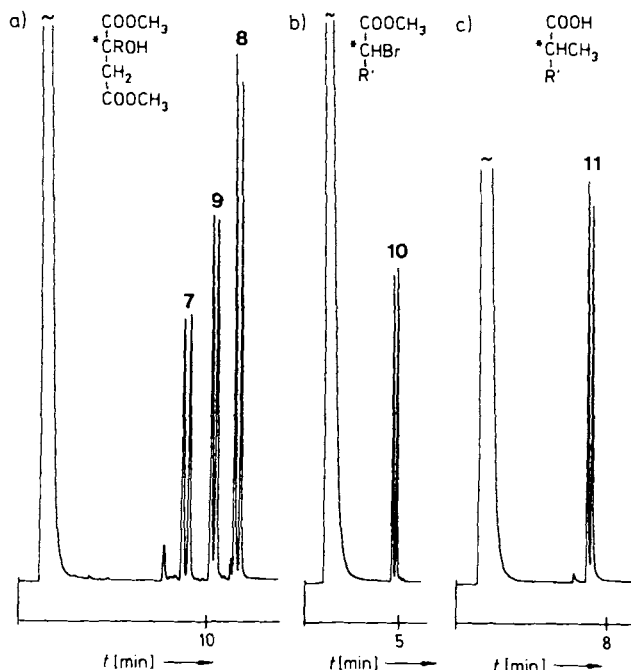


Abb. 2. Enantiomerentrennung an der bei Abbildung 1 beschriebenen Glaskapillarsäule von a) Äpfelsäure-7 ($\text{R} = \text{H}$), Ethyläpfelsäure-8 ($\text{R} = \text{Et}$) und Citramalsäuredimethylester 9 ($\text{R} = \text{Me}$), b) 2-Bromhexansäuremethylester 10 ($\text{R}' = n\text{Bu}$), c) 2-Methylcapronsäure, underivatisiert, 11 ($\text{R}' = n\text{Bu}$); Meßbedingungen wie bei Abbildung 1 angegeben.

Optisch aktive aliphatische Carbonsäuren lassen sich an der neuen Phase gleichfalls in freier, nicht derivatisierter

Form in ihre Enantiomere trennen (Abb. 2c). Selbst Verbindungen, die an entgegengesetzten Enden der Polaritätsskala liegen wie chirale Alkane und beispielsweise *N*-Acetylprolinmethylester, zeigen in einem gemeinsamen Lauf vollständige Trennung in die optischen Antipoden (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Gaschromatographische Daten der Enantiomerentrennung an Poly(dimethylsiloxan)-gebundenem Permethyl- β -cyclodextrin [5].

Verbindungsklassen und Verbindungen	T [°C]	Trennfaktor α [a]
Alkandiole (underivatisiert)		
2,3-Butandiol	100	<1.010
1,2-Pentandiol	125	1.049
<i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol	145	1.057
2-Cetyl-1,3-hexandiol	145	1.035
(Diastereoisomerenpaar)		1.037
1-Cyclohexyl-1,2-ethandiol	170	1.028
1-Phenyl-1,2-ethandiol	170	1.034
1-(4-Chlorphenyl)-1,2-ethandiol	200	1.044
2-Hydroxycarbonsäuren (als Methylester)		
2-Hydroxy-3-methylbuttersäure	100	1.021
2-Hydroxycapronsäure	100	1.132
2-Hydroxyisocapronsäure	100	1.046
2-Hydroxyoctansäure	120	1.045
Mandelsäure	140	<1.010
Phenylmilchsäure	140	1.077
2-Hydroxydicarbonsäuren (als Methylester)		
Äpfelsäure	125	1.075
Citramalsäure (Methyläpfelsäure)	125	1.069
Ethyläpfelsäure	125	1.074
Hexansäuren (als Methylester)		
2-Bromhexansäure	110	1.133
4-Bromhexansäure	110	1.050
5-Bromhexansäure	110	<1.010
2-Dimethylaminohexansäure	110	<1.010
3-Dimethylaminohexansäure	110	<1.010
2-Brom-6-methoxyhexansäure	130	1.106
6-Brom-2-methoxyhexansäure	130	1.019
2,6-Dimethoxyhexansäure	130	<1.010
Alkancarbonsäuren (underivatisiert)		
2-Methylcapronsäure	130	1.065
2-Ethylcapronsäure	140	1.037
Cyanhydrine (O-acetyliert) von		
Benzaldehyd	140	1.290
Vanillin	190	1.112
Heliotropin	190	1.079
<i>o</i> -Chlorbenzaldehyd	165	1.021
<i>m</i> -Chlorbenzaldehyd	165	1.189
<i>p</i> -Chlorbenzaldehyd	165	1.173
Aminosäuren (N-Acetyl-methylester)		
Leucin	130	<1.010
Prolin	150	1.034
Alkane		
2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	120	1.111

[a] α -Werte <1.01 bedeuten, daß keine chromatographische Trennung gelang.

Ein weiterer Vorzug des neuen Materials liegt darin, daß, sofern Derivatisierung erforderlich ist, Acetylierung ausreicht, wie die Trennungen der Cyanhydrine belegen (Tabelle 1)^[10]. Dabei liegt die Auflösung für (*R*)- und (*S*)-Benzaldehydcyanhydrin ($\alpha \approx 1.3$) an der oberen Grenze der bislang bei gaschromatographischen Enantiomerentrennungen erreichten Werte. Diese extrem hohe Grundauflösung für das Strukturelement $-C^*H(OH)CN$ ermöglicht die problemlose Trennung weiterer Cyanhydrine bis hin zum *o*-Chlorbenzaldehyd-Derivat (siehe Tabelle 1).

Als problematisch haben sich bisher lediglich Amine und Aminoalkohole erwiesen. Diese basischen Verbindungen werden sicherlich auch bei phasengebundenen Cyclodextri-

nen eine spezielle Funktionalisierung der OH-Gruppen im chiralen Selektor erfordern.

Eingegangen am 4. Dezember 1989 [Z 3664]

- [1] D. W. Armstrong, T. J. Ward, R. D. Armstrong, T. E. Beesley, *Science (Washington)* 232 (1986) 1132.
- [2] a) V. Schurig, H. P. Nowotny, *J. Chromatogr.* 441 (1988) 155; b) V. Schurig, H. P. Nowotny, D. Schmalzing, *Angew. Chem.* 101 (1989) 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 736.
- [3] a) J. Ehlers, W. A. König, S. Lutz, G. Wenz, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1566; b) W. A. König, S. Lutz, G. Wenz, E. von der Bey, *HRC CC J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 11 (1988) 506; c) W. A. König, S. Lutz, C. Colberg, N. Schmidt, G. Wenz, E. von der Bey, A. Mosandl, C. Günther, A. Kustermann, *ibid.* 11 (1988) 621; d) W. A. König, S. Lutz, P. Mischnick-Lübecke, B. Brassart, *J. Chromatogr.* 447 (1988) 193; e) W. A. König, S. Lutz, M. Hagen, R. Krebber, G. Wenz, K. Baldeus, J. Ehlers, H. tom Dieck, *HRC CC J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 12 (1989) 35; f) W. A. König, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1989) 471; g) W. A. König, *Carbohydr. Res.* 192 (1989) 51.
- [4] H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, *Angew. Chem.* 90 (1978) 396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 363.
- [5] U. Bötz, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart 1989.
- [6] J. S. Bradshaw, S. K. Aggarwal, C. A. Rouse, B. J. Tarbet, K. E. Markides, M. L. Lee, *J. Chromatogr.* 405 (1987) 169.
- [7] B. Koppenhoefer, H. Allmendinger, G. J. Nicholson, *Angew. Chem.* 97 (1985) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 48.
- [8] K. Grob, G. Grob, K. Grob, Jr., *J. Chromatogr.* 219 (1981) 13.
- [9] Über die Trennung von α -Chlor- und α -Bromcarbonsäuren in Form ihrer *n*-Butylamide berichten E. Koch, G. J. Nicholson, E. Bayer, *HRC CC J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 7 (1984) 398.
- [10] Bislang wurde erst einmal über eine Enantiomerentrennung von Cyanhydrinen in Form ihrer Trifluoracetyl-Derivate berichtet [3f].

Grahamin, ein ungewöhnliches Tropan-Alkaloid aus *Schizanthus grahamii***

Von Rudolf Hartmann, Aurelio San-Martin, Orlando Muñoz und Eberhard Breitmaier*

Alkaloide mit Cyclobutan-Teilstruktur sind selten. Eine CAS-on-line-Recherche ergab den α -Truxillsäure-bis(2-methoxycarbonyltropyl)ester aus den Blättern des Cocastrauchs *Erythroxylum coca*^[1] und das als Santiaguin bezeichnete Truxillsäurediamid von 1,2,3,4-Tetrahydro-5-(2-piperidyl)pyridin^[2]. Ein weiteres Tropan-Alkaloid mit einem 2-Methyl-4-phenylcyclobutan-1,2,3-tricarbonsäuretriester als zentraler Teilstruktur fanden wir nun in *Schizanthus grahamii*.

Schizanthus grahamii (Gill) gehört zur Familie der Solanaceae (Nachtschattengewächse) und zu dem in Chile beheimateten Tribus Salpiglossideae. Die Pflanze wächst aufrecht bis 60 cm hoch und hat doppelt fiederschnittige Blätter sowie große, schmetterlingsartige, purpurrosa Blüten^[3]. Bisher bekannte Inhaltsstoffe sind mehrere Tropan-Alkaloide, z. B. Hygrolinhydroxytropanester und Schizanthin, in dem zwei 6 β -Hydroxytropan-3 α -angelicasäureester als Mesaconsäurediester verknüpft vorliegen^[4, 5].

[*] Prof. Dr. E. Breitmaier, Dr. R. Hartmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1., D-5300 Bonn
Prof. Dr. A. San-Martin, Dr. O. Muñoz
Faculty of Science, Department of Chemistry
University of Chile, Santiago (Chile)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert. Wir danken Herrn Dr. G. J. Wolff und Frau M. Mörtter (Bruker, Rheinstetten) für Meßzeit an einem 600 MHz-NMR-Spektrometer.