

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten von 2–7 und 10–13; 200- und 400 MHz-¹H- sowie 50- und 100 MHz-¹³C-NMR-Spektren in CDCl₃ (δ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz), IR (KBr, cm⁻¹).

2a: Fp = 137–139 °C – 2b: Fp = 173–176 °C
2c (zur Numerierung der Zentren siehe die Formel von 5): ¹ H-NMR: δ = 2.19 (dq, $J_{3,7}$ = 8.2, $J_{3,4,7}$ = $J_{4,7}$ = $J_{4,6}$ = 1.7; 7-H), 2.66 (dq, $J_{4,6}$ = 5.0, $J_{3,4,4}$ = 1.7; 4-H), 2.83 (m; 5-H), 3.21 (dt, $J_{5,6}$ = 1.7; 6-H), 4.43 (br.s; 3a-H), 6.97–7.95 (mehrere m; 3 C ₆ H ₅ s). – ¹³ C-NMR: δ = 3.6 (d; C-7), 10.7 (d; C-5), 38.6, 39.2 (jeweils d; C-4, -6), 64.3 (d; C-3a), 100.8 (s; C-6a), 117.8, 121.8, 125.7, 128.1, 128.4–129.2, 133.8 (jeweils d; jeweils 3 o-, m-, p-C), 131.1, 137.2, 143.5, 149.2 (jeweils s; 3 ipso-C, C-3)
3c (Numerierung unter Berücksichtigung der Isomerie in Analogie zu der von 5): Fp = 167–170 °C. – ¹ H-NMR: δ = 2.34 (dq, $J_{3,7}$ = 7.9, $J_{4,7}$ = $J_{6,7}$ = 1.7; 7-H), 2.82 (m; 6-H), 2.84 (m; 5-H), 3.39 (dt, $J_{4,6}$ = 4.9, $J_{4,7}$ = 1.7; 4-H), 5.18 (br.s; 6a-H), 6.86 (tt; 1 p-H), 7.03 (m; 2 o-H), 7.18–7.52 (m; 10 H), 7.81 (m; 2 o-H). – ¹³ C-NMR: δ = 3.4 (d; C-7), 8.9 (d; C-5), 38.9, 40.3 (jeweils d; C-4, -6), 74.9 (d; C-6a), 90.8 (s; C-3a), 112.8, 126.8, 128.3, 128.6, 129.0, 129.2 (jeweils d; m-, o-C), 120.0, 128.5, 133.9 (jeweils d; p-C), 131.4, 137.9, 141.2, 142.7 (jeweils s; 3 ipso-C, C-3)
2d: Fp = 216–219 °C – 3e: Fp = 142–145 °C – 3f: Fp = 215–217 °C
3g: Fp = 121–124 °C (noch einige % 2g enthalten)
2h: Fp = 170 °C (Zers.) – IR: $\tilde{\nu}$ = 3350 (N-H), 1685 (C=O)
4: Fp = 104–107 °C
5: Fp = 136–139 °C. – ¹ H-NMR: δ = 2.73, 2.84 (jeweils dt, $J_{4,6}$ = 4.6, $J_{4,5}$ = $J_{5,6}$ = 1.5; 4-, 6-H), 4.51 (t; 5,7-H), 7.22 (tt; p-H), 7.26 (tt; p-H), 7.37 (m; 2 m-H), 7.41 (m; 2 m-H), 7.67 (m; 2 o-H), 7.80 (m; 2 o-H). – ¹³ C-NMR: δ = 31.7, 33.4 (jeweils ddt, $J_{C,H}$ = 175, 11, 3; C-4, -6), 49.1 (dd, $J_{C,H}$ = 211, 4; C-5,7), 119.0 (dt; o-C), 125.8 (dt; o-C), 126.0 (dt; o-C), 127.4 (dt; p-C), 128.4 (dd; m-C), 129.2 (dd; m-C), 133.4 (besonders hohe Intensität), 140.0, 144.2, 160.0 (jeweils s; C-3, -3a, -6a, 2 ipso-C)
6a: Fp = 80–83 °C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 3180 (breit; N-H)
6b: Fp = 88–90 °C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 3140 (breit; N-H), 1710 (C=O)
7: Fp = 150–151 °C. – ¹ H-NMR: δ = 2.68 (t, $J_{4,5}$ = 1.5; 4,6-H), 3.39 (s; CH ₃), 3.87 (t; 5,7-H), 7.24 (tt; p-H), 7.41 (m; m-H), 7.45 (m; o-H). – ¹³ C-NMR: δ = 32.4 (ddt, $J_{C,H}$ = 172, 11, 4; C-4,6), 34.7 (q, $J_{C,H}$ = 138; CH ₃), 37.1 (dd, $J_{C,H}$ = 212, 5; C-5,7), 126.1 (dt; p-C), 128.1 (dt; o-C), 128.5 (dd; m-C), 130.1, 133.2, 135.6 (jeweils s; C-1,3,3a,6a, ipso-C)
10: Fp = 148–151 °C. – ¹ H-NMR: δ = 2.91 (t, $J_{4,5}$ = 1.7; 4,6-H), 4.03 (t; 5,7-H), 7.23 (tt; p-H), 7.36 (m; m-H), 7.53 (m; o-H). – ¹³ C-NMR: δ = 34.1 (ddt, $J_{C,H}$ = 173, 11, 3; C-4,6), 35.4 (dd, $J_{C,H}$ = 217, 5; C-5,7), 128.2 (s; C-1,3), 150.4 (s; C-3a,6a), 126.2 (dt; o-C), 126.8 (dt; p-C), 128.8 (dd; m-C), 134.4 (s; ipso-C)
11: Fp = 120–122 °C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1640, 1625 (C=O)
12: Fp = 140–143 °C
13: Fp = 131–132 °C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1735 (C=O, C=N). – ¹ H-NMR: δ = 2.03, 2.61 (jeweils dt; $J_{2,5}$ = 4.9, $J_{1,2}$ = $J_{1,5}$ = $J_{2,6}$ = 1.9; 2-, 5-H), 3.27, 3.42 (jeweils dt, $J_{1,6}$ = 7.2, 1-, 6-H), 2.34 (s; p-CH ₃), 2.53 (s; 2 o-CH ₃), 6.97 (br.s; 2 m-H). – ¹³ C-NMR: δ = 9.4, 11.9 (jeweils d; C-1, -6), 33.2, 42.8 (jeweils d; C-2, -5), 43.1 (s; C-3), 159.4 (s; C=N), 212.9 (s; C-4), 20.3 (q; 2 o-CH ₃), 21.6 (q; p-CH ₃), 117.8 (s; ipso-C), 129.5 (d; 2 m-C), 141.9 (s; 2 o-C), 144.1 (s; p-C)

angegeben. Sie liegen generell bei erheblich niedrigerem Feld als in den Dihydroderivaten **2** und **3**. Besonders bemerkenswert sind die Unterschiede zwischen den Heteroarenen, die formal Benzvalen-Abkommlinge sind, und denen, die sich vom Bismethyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan^[19] ableiten lassen. So zeigen **4** und **5** mit δ = 51.1 bzw. 49.1 die stärkste Tieffeldverschiebung aller Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Derivate, während die betreffenden Signale von **7**, **10** und **11** mit δ = 37.1, 35.4 und 40.2 bei erheblich höherem Feld liegen. Der Vergleich der δ -Werte der Pyrazole **6** (δ = 40.1, 42.0) und **5** stützt entsprechend den Strukturvorschlag **6**. Die Vergrößerung des aromatischen Systems in **12** führt zu einer weiteren Hochfeldverschiebung nach δ = 28.7. Relativ zu dem Valen, in dem die Thiophen-Einheit von **12** durch einen Benzolring ersetzt ist^[22], ergibt sich in **12** eine Abschirmung um $\Delta\delta$ = 6.2, die möglicherweise in der stärkeren Doppelbindungslokalisierung in **12** ihre Ursache hat.

Die Mehrzahl der synthetisierten Valene isomerisierte unter mehr oder weniger energischen Bedingungen zu den ben-

zanellierten Heteroarenen. Bei **6b** und **7** erfolgte dies bei 100–150 °C in C₆D₆, bei **10** und **11** bei der chromatographischen Reinigung. Das Isoxazol **4** ging dagegen beim Erhitzen glatt in das Acylazirin **13** (67% Ausbeute)^[7] über. Reaktionen dieses Typs sind bekannt, bleiben aber bei Thermolyse nicht auf der Stufe des Acylazirins stehen^[10].

Eingegangen am 28. September,
veränderte Fassung am 12. Dezember 1989 [Z 3566]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

- 1, 51991-05-0; **2a**, 126664-51-5; **2b**, 126664-52-6; **2c**, 126664-53-7; **2d**, 126664-54-8; **2e**, 126664-55-9; **2f**, 126664-56-0; **2g**, 126664-57-1; **2h**, 126664-58-2; **3a**, 126664-59-3; **3b**, 126664-60-6; **3c**, 126664-61-7; **3d**, 126664-62-8; **3e**, 126664-63-9; **3f**, 126664-64-0; **3g**, 126664-65-1; **3h**, 126664-66-2; **4**, 126664-67-3; **5**, 126664-68-4; **6a**, 126664-69-5; **6b**, 126664-70-8; **7**, 126664-71-9; **8**, 96598-12-8; **9**, 85358-63-0; **10**, 126664-72-0; **11**, 126664-73-1; **12**, 126664-74-2; **13**, 126664-75-3; Bisphenylacetylthioether, 2461-80-5; Mes-CNO, 2904-57-6; Diphenylnitrilimin, 15409-32-2; (4-Nitrophenyl)phenylnitril-Ylid, 10494-67-4; 3-Methyl-2,4-diphenyloxazolium-5-olat, 13712-75-9; Benzonitriloxid, 873-67-6; Phenylazide, 622-37-7; p-Nitrophenylazide, 1516-60-5; Diazomethan, 334-88-3; Ethyldiazoacetat, 623-73-4; 3,4-Diaminothiophen, 78637-85-1.

- [1] a) M. Christl, S. Freund, *Chem. Ber.* 118 (1985) 979, zit. Lit., b) weitere Verbindungen mit extremen δ -Werten: Y. Sugihara, S. Wakabayashi, N. Saito, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2773, zit. Lit.; M. Christl, C. Herzog, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 187.
- [2] M. Christl, A. Kraft, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1369.
- [3] M. Christl, B. Mattauch, H. Irngartinger, A. Goldmann, *Chem. Ber.* 119 (1986) 950.
- [4] a) M. Christl, *Angew. Chem.* 85 (1973) 666; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 660; b) M. Christl, H. Leininger, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1553; c) M. Christl, E. Brunn, W. R. Roth, H.-W. Lennartz, *Tetrahedron* 45 (1989) 2905.
- [5] a) A. Padwa (Hrsg.): *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York 1984; b) P. Caramella, P. Grünanger in [5a], Vol. 1, S. 291; c) H.-J. Hansen, H. Heimgartner in [5a], Vol. 1, S. 177; d) K. T. Potts in [5a], Vol. 2, S. 1.
- [6] T. J. Katz, K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1948.
- [7] Elementaranalysen, Massen-, IR- und NMR-Spektren stützen die vorgeschlagenen Strukturen. Ausgewählte physikalische Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.
- [8] T. Durst in D. H. R. Barton, W. D. Ollis (Hrsg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1979, S. 171.
- [9] F. Lanzendorfer, M. Christl, *Angew. Chem.* 95 (1983) 896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 871.
- [10] S. A. Lang, Jr., Y.-i. Lin in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, Oxford 1984, S. 1.

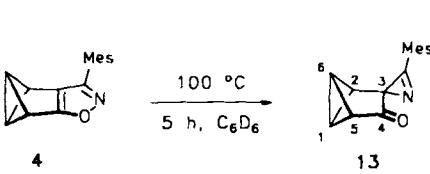
Die Messung der optischen Aktivität von chiralen Abdrücken in unlöslichen, hochvernetzten Polymeren **

Von Günter Wulff* und Günter Kirstein

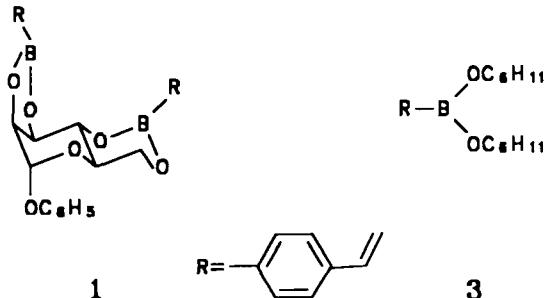
In den letzten Jahren hat die Herstellung von Abdrücken in vernetzten Polymeren mit Hilfe von Matrizenmolekülen und die Anwendung dieser Polymere zur molekularen Erkennung zunehmend Interesse gefunden^[1, 2]. Zu ihrer Herstellung werden polymerisierbare Haftgruppen an geeignete Matrizenmoleküle gebunden. Diese „Matrizenmonomere“ werden dann in Gegenwart hoher Anteile von Vernetzern zu makroporösen Polymeren umgesetzt. Die Matrize kann an-

[*] Prof. Dr. G. Wulff, Dr. G. Kirstein
Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Enzymanalog gebaute Polymere, 28. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 27. Mitteilung: [1c].

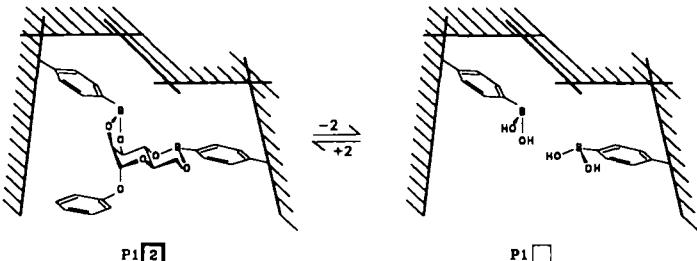


schließend herausgelöst werden, und es bleiben Mikrohohlräume im Polymer zurück; die Form der Hohlräume und die Anordnung der Haftgruppen sind durch das Matrizenmolekül vorgegeben. So kann z. B. das Matrizenmonomer **1** (bestehend aus Phenyl- α -D-mannopyranosid **2** als Matrize und zwei esterartig gebundenen 4-Vinylphenylboronsäure-Resten als Haftgruppen) zum Polymer **P-1-[2]** umgesetzt werden. Nach Abspaltung der Matrize **2** erhält man das Polymer **P-1-[□]** mit Hohlräumen, in die jeweils zwei freie Boronsäuren ragen (siehe Schema 1). Mit diesem Polymer können mit hoher Selektivität sowohl das Racemat der Matrize **2**^[3] als auch D,L-Mannose getrennt werden^[1c].



Schema 1.

Wegen der vollständigen Unlöslichkeit dieser Polymere fehlen Methoden zur direkten Charakterisierung der chiralen Hohlräume; die übliche Untersuchung der Racemattrennungseigenschaft läßt lediglich indirekte Rückschlüsse zu. Die Anwendung chiroptischer Methoden auf solche Polymere würde sicherlich wesentliche Fortschritte bringen. Vogl, Pino et al.^[4] haben vor kurzem über eine Methode zur Messung der optischen Drehung von helicalen, atropisomeren Polymeren im Festkörper berichtet. Wir haben geprüft, ob diese Methodik auf makroporöse Polymere mit chiralen Hohlräumen übertragen werden kann, und ob man mit ihr z. B. in den Polymeren **P-1-[2]** und **P-1-[□]** den Drehwertbeitrag der chiralen Abdrücke ermitteln kann.



Bei Drehwertmessungen an Festkörpern kommt es ganz wesentlich darauf an, diesen in einem Medium zu suspendieren, das möglichst genau den gleichen Brechungsindex hat. Bei Messungen in Medien mit unterschiedlichem Brechungsindex (Abb. 1) erhält man unterschiedliche optische Durchlässigkeiten *D* und optische Drehungen. Nur im Optimum bei 80–95% Durchlässigkeit werden maximale und auch zutreffende Drehwerte für die Substanz erhalten^[4]. Um die Verlässlichkeit solcher Messungen zu prüfen, wird beim optimalen Brechungsindex auch die Konzentrationsabhängigkeit der molaren optischen Drehung bestimmt (Abb. 2). Wichtig ist weiter, daß die Dichte des Mediums dem des Festkörpers möglichst ähnlich ist, um Sedimentation zu ver-

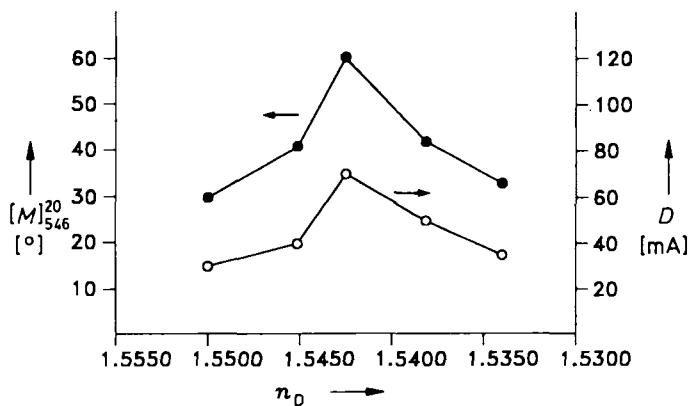


Abb. 1. Molare optische Drehung $[M]_{546}^{20}$ und optische Durchlässigkeit *D* [mA] (gemessen mit einem Photomultiplier) einer Suspension von **P-1-[2]** in Suspensionsmedien von unterschiedlichem Brechungsindex [5]. *c* = 2.0.

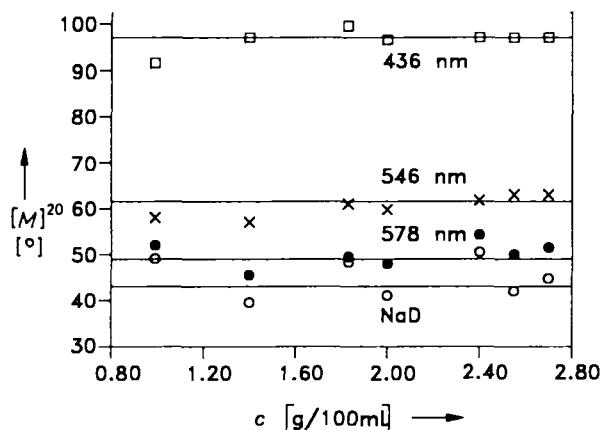


Abb. 2. Abhängigkeit der molaren optischen Drehung von **P-1-[2]** von der Konzentration bei einem Brechungsindex n_D = 1.5424, *c* in g/100mL. Für die bei verschiedenen Wellenlängen gemessenen Drehungen beträgt jeweils der Mittelwert \bar{x} und die Standardabweichung σ für die Einzelmessung: 436 nm: \bar{x} = 97.1°, σ = 2.4; 546 nm: \bar{x} = 61.7°, σ = 3.1; 578 nm: \bar{x} = 48.7°, σ = 3.0; NaD-Linie: \bar{x} = 43.3°, σ = 3.9.

hindern^[4, 5]. Da Doppelbrechungseffekte optische Drehungen vortäuschen können^[4], wurde zunächst ein achirales, makroporöses Polymer mit dem Monomer **3** hergestellt, das den Polymeren **P-1-[2]** und **P-1-[□]** ähnlich ist. Aus diesem Polymer **P-3-[4]** ließen sich die Cyclohexanol-Reste **4** abspalten, wobei Polymer **P-3-[□]** entstand. Beide Polymere zeigten unter optimierten Bedingungen^[5] keine optische Drehung. Das achirale Polymer **P-3-[□]** mit freien Boronsäuren wurde anschließend mit einem Überschuß von (*S*)- oder von (*R*)-1-Phenyl-1,2-ethandiol [(*S*)-**5** bzw. (*R*)-**5**] verestert. Dabei konnten etwa 96 % der Boronsäure-Reste umgesetzt werden. Auch an diesem Polymer wurden die optischen Drehungen gemessen (siehe Tabelle 1). Die molaren Drehungen $[M]_{546}^{20}$ von +357° und -366° für die Polymere mit dem (*S*)- bzw. (*R*)-Enantiomer stimmen in ihren Absolutwerten innerhalb der Fehlergrenzen überein und liegen auch in der gleichen Größenordnung wie die molare optische Drehung des entsprechenden monomeren Phenylesters **6**. Aufgrund dieser Ergebnisse kann man davon ausgehen, daß sich optische Drehungen bei hochvernetzten, makroporösen Polymeren mit einiger Verlässlichkeit bestimmen lassen. Dabei hat die achirale Matrix offenbar nur einen geringen Einfluß auf den Drehwertbeitrag von optisch aktiven Seitengruppen.

Tabelle 1. Optische Drehung von achiralen Polymeren, die mit optisch aktiven Diolen umgesetzt wurden, sowie von Vergleichssubstanzen [a].

	P-3-[5]	5	6
$[\alpha]_{546}^{20}$ (S)	+ 23.4 ± 1°	+ 72.0° (95.0% ee)	+ 159.0°
(R)	- 24.0 ± 1°	- 72.6° (95.8% ee)	-
$[M]_{546}^{20}$ (S)	+ 357 ± 15°	+ 99.5°	+ 356.3°
(R)	- 366 ± 15°	- 100.3°	-

[a] Makroporöses Polymer P-3-[5], das nach Abspaltung der Cyclohexanol-Reste aus P-3-[4] mit (S)- bzw. (R)-1-Phenyl-1,2-ethanediol 5 zu 96.3% belegt wurde. Immersionsmittel: 6.60 g 1,2-Dichlorbenzol, 1.00 g einer Mischung von 9.00 g Dichlorethan und 2.00 g Tetrachlorethylen. $n_D^{20} = 1.5386$. Konzentration bei den Polymeren mit (S)-Phenylethanediol 2.748 g auf 100 mL, bei denen mit dem (R)-Enantiomer 1.758 g auf 100 mL. Meßwerte: + 0.643° bzw. - 0.422°.

Um den Einfluß der Matrize und der Hohlraumstruktur auf die optische Drehung zu untersuchen, wurde das Polymer P-1-[2] mit dem Matrizenmonomer 1 näher untersucht^[6]. Aus den Messungen (siehe Abb. 1 und Tabelle 2) ergibt sich eine molare Drehung $[M]_{546}^{20}$ von -60.6°. Die Messung der Konzentrationsabhängigkeit (siehe Abb. 2) ergab eine gute Übereinstimmung der Werte mit einem Mittelwert für $[M]_{546}^{20}$ von -61.7° und einem mittleren Meßfehler für den Mittelwert von $m = 1.2$. Unter Einbeziehung systematischer Fehler wird man mit einem Gesamtfehler von ± 5–10% rechnen müssen.

Tabelle 2. Optische Drehung verschiedener Hohlraumpolymeren. Die Messungen wurden in einer Mischung aus 1,2-Dichlorbenzol, Dichlorethan, Tetrachlorethylen vorgenommen [5].

Matrizen-monomer	Matrize	P-1-[2] [a]		
		1	2	P-1-[2] [a]
α_{546}^{20}	-	-	-	- 0.040°
$[\alpha]_{546}^{20}$	- 93.5°	+ 142.6°	- 2.0°	- 2.7°
$[M]_{546}^{20}$	- 448.9°	+ 365.3°	- 60.6°	- 76.4°
				[x] = - 61.7° [d]

[a] $n_D^{20} = 1.5424$, $c = 2.00$, $D = 80\%$. [b] $n_D^{20} = 1.5424$, $c = 2.58$, $D = 80\%$. [c] $n_D^{20} = 1.5401$, $c = 1.28$, $D = 95\%$. [d] x wurde aus der Konzentrationsabhängigkeit (siehe Abb. 2) erhalten. D = Optische Durchlässigkeit der Suspension im Vergleich zum reinen Lösungsmittel in Prozent.

Vergleicht man die in Tabelle 2 angegebene molare Drehung für das Polymer P-1-[2] von -61.7° mit der des Matrizenmonomers 1 von -448.9°, so zeigt sich, daß im Gegensatz zu P-3-[R]-5 die molare Drehung durch die Polymerisation stark abgenommen hat. Man muß annehmen, daß hierfür die Polymermatrix verantwortlich ist. Deren Einfluß kann durch Abspaltung der optisch aktiven Matrize 2 ermittelt werden. Da sich optisch aktive Boronsäuren und ihre Ester in der Drehung meist außerordentlich stark unterscheiden^[7], muß zum sinnvollen Vergleich mit Ethylenglycol 7 der Ester P-1-[7] aus P-1-[2] hergestellt werden. Dieses Polymer verursacht eine positive Drehung $[M]_{546}^{20}$ von +110.0°. Hiermit steht fest, daß die im Polymer erzeugten Abdrücke in P-1-[7] einen positiven Drehwertbeitrag liefern und für

die geringe Drehung von P-1-[2] verantwortlich sind. Die optische Drehung wird hierbei nicht wie üblich durch einzelne Chiralitätszentren, sondern durch den Abdruck als Ganzes hervorgerufen. Es ist damit nachgewiesen, daß der Drehwert von hochvernetzten Polymeren gut gemessen werden kann.

Durch die Messung der Feststoffdrehwerte ist es jetzt möglich, Eigenschaften eines chiralen Hohlraums im Polymer direkt zu charakterisieren. So läßt sich z. B. der Bindungszustand der Matrize im Hohlraum erkennen. Wird das Polymer P-1-[2] mit den freien Hohlräumen erneut mit Matrize 2 beladen, so hat dieses Polymer im Gegensatz zu P-1-[2] mit $[M]_{546}^{20} + 323^\circ$ eine sehr hohe positive Drehung. Wird das beladene Polymer in Gegenwart von Molekularsieb 3 Å in Acetonitril erhitzt, so verändert sich der Drehwert bis auf $[M]_{546}^{20} - 68^\circ$, was in etwa dem Wert des Ausgangspolymers P-1-[2] entspricht. Offenbar wird ein großer Teil der Matrize zunächst über eine Einpunktthaftung gebunden (Veresterung mit nur einer Boronsäure im Hohlraum), die dann in eine Zweipunktthaftung übergeht. Diese Annahme konnte durch kalorimetrische Untersuchungen bestätigt werden^[8].

Weitere interessante Ergebnisse sind aus der Untersuchung der optischen Drehung und eventuell des Circular-dichroismus bei unterschiedlichen Quellungszuständen der Polymere und bei verschiedenen Temperaturen zu erwarten. Diese Methode könnte auch zur Charakterisierung von chiralen stationären Phasen für die Racemattrennung besondere Bedeutung erlangen. Im Falle der Herstellung von vernetzten Polymeren mit optisch aktiven Seitengruppen wird oft der Einfluß einer asymmetrischen Matrix diskutiert^[9], der nun direkt meßbar sein sollte.

Eingegangen am 29. Januar 1990 [Z 3764]

- [1] a) G. Wulff, A. Sarhan, *Angew. Chem.* 84 (1972) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 341; b) G. Wulff, A. Sarhan, K. Zabrocki, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4329; c) G. Wulff, S. Schauhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; d) K. J. Shea, E. A. Thompson, S. D. Pandey, P. D. Beauchamp, *ibid.* 102 (1980) 3149; e) J. Damen, D. C. Neckers, *ibid.* 102 (1980) 3265; f) B. Sellergren, M. Lepistö, K. Mosbach, *ibid.* 110 (1988) 5853; g) Übersicht: G. Wulff in W. T. Ford (Hrsg.): *Polymeric Reagents and Catalysts, ACS Symp. Ser.* 308 (1986) 186.
- [2] G. Wulff, B. Heide, G. Helfmeier, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1089; K. J. Shea, T. K. Dougherty, *ibid.* 108 (1986) 1091; K. J. Shea, D. Y. Sasaki, *ibid.* 111 (1989) 3442.
- [3] G. Wulff, J. Vietmeier, H.-G. Poll, *Makromol. Chem.* 188 (1987) 731.
- [4] P. Pino, J. Bartus, O. Vogl, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 29/1 (1988) 254; J. Bartus, L. S. Corley, G. D. Jaycox, O. Vogl, *Polym. Prepr. Jpn. (Engl. Ed.)* 36 (1987) Nr. 5–10, E 23; zu früheren Versuchen siehe auch: P. Pino, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* 4 (1965) 417.
- [5] Zur Messung haben Vogl, Pino et al. [4] Polymere mit Partikeldurchmesser < 45 µm in einer 10-mm-UV-Kuvette in einem Suspensionsmedium mit gleichem Berechnungsindex wie das Polymer eingesetzt. Um ein Asetzen zu verhindern, wurde die Suspension gerührt. In unseren Versuchen wurde eine übliche thermostatisierbare Polarimeterküvette von 100 mm optischer Weglänge verwendet, um höhere Meßwerte zu erhalten. Ein Asetzen wurde durch Umpumpen mit einer Schlauchpumpe oder durch gelegentliches Umschütteln verhindert. Suspensionsmedien mit unterschiedlichem Brechungsindex wurden durch Mischen zweier Komponenten ~ 1,2-Dichlorbenzol ($n_D^{20} = 1.5513$) und einer Mischung von 1,2-Dichlorethan und Tetrachlorethylen (9:2, Gew.: Gew., $n_D^{20} = 1.4528$) – hergestellt. Siehe auch Abbildung 1.
- [6] Das hier verwendete Polymer P-1-[2] wurde in der üblichen Weise dargestellt [3]. Dazu wurden 24.43 g Ethylenglykoldimethacrylat, 4.60 g 1 und 0.18 g Azo-bis(isobutyronitril) in 18 g Tetrahydrofuran 9 h bei 65 °C polymerisiert. Das Polymer enthält 0.33 mmol g⁻¹ Matrizenmonomer 1. 88% der Matrize konnten abgespalten werden. Bei der Berechnung der molaren Drehung von P-1-[2] und P-1-[7] in Tabelle 2 wurde die Restdrehung der 12% des nicht abgespaltenen Anteils abgezogen. Die molaren Drehungen beziehen sich jeweils auf den Anteil, der auf die angegebene Struktur zurückgeht.
- [7] G. Wulff, H. Stellbrink, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 109 (1990) 216.
- [8] G. Wulff, G. Kirsstein, H.-G. Poll, unveröffentlicht.
- [9] G. Blaschke, *Angew. Chem.* 92 (1980) 14; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 13.