

mit einem Enantiomerenüberschuß > 90% ee führen, finden sich in Tabelle 1. Anfänglich gehegte Befürchtungen, daß sich die im Reaktionsgemisch gebildeten höheren Alkylzink- und/oder Alkyltitanderivate durch β -Hydridabstraktion zersetzen könnten^[12], waren unbegründet. Jedoch nur Zinkverbindungen mit primären Alkylgruppen reagieren mit hoher Enantioselektivität^[13], und die Umsetzung spricht empfindlich auf sterische Hinderung an^[14].

Bei der Bestimmung der sehr hohen Enantiomerenüberschüsse von bisher zum Teil nicht in optisch aktiver Form beschriebenen sek-Alkoholen stießen wir an die Grenze von Routine-NMR-Verfahren^[15], weshalb wir zur GC-Analyse mit chiralen Phasen übergingen (siehe Tabelle 1^[16]).

Die hier beschriebenen Ergebnisse sind ein weiterer Schritt in Richtung auf die Entwicklung enantioselektiv-katalytischer Varianten der klassischen Reaktionen der organischen Synthese^[3, 17].

Typische Arbeitsvorschrift

8: 20 mL einer 1.0 M Zinkchlorid-Lösung in Et₂O (Aldrich) (0.02 mol) wurden in einem Zweihalskolben vorgelegt, die Lösung mit 10 mL Et₂O verdünnt und 0.04 mol Isopentylmagnesiumbromid (in Ether, ca. 2.2 M) zugesetzt. Die entstehende Suspension wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 12 mL 1,4-Dioxan versetzt und weitere 45 min gerührt. Es wurde unter Schutzgas (Argon-Umkhuffritte) filtriert und die erhaltene klare Zinkreagenslösung direkt in eine vorbereitete Lösung von 1.38 g Spiroverbindung 1 (1.4 mmol) und 3.57 mL Ti(OCHMe₂)₄ (12 mmol) in 20 mL Et₂O bei -78°C eingespritzt. Nach 1 h Rühren bei -78°C wurde 1.0 mL PhCHO (10 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung auf -30°C gebracht. Nach erfolgter Umsetzung (DC-Kontrolle) wurde bei ~30°C mit gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert (20 mL), mit Et₂O versetzt (50 mL), über Celite filtriert, die organische Phase mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und eingeeignet. Das resultierende Öl wurde in Pentan aufgenommen und der aus 1 stammende Diol-Ligand auskristallisiert. Die überstehende Lösung wurde erneut eingeeignet, und **8** durch Destillation im Kugelrohrfen isoliert. (Bei anderen Umsetzungen wurde das Produkt zusätzlich über eine kurze Silicagelsäule chromatographiert.)

Eingegangen am 8. März 1991 [Z 4482]

CAS-Registry-Nummern:

1. 131213-82-6; **2**, 1445-91-6; **3**, 613-87-6; **4**, 22135-49-5; **5**, 33652-83-4; **6**, 131320-85-9; **7**, 66283-21-4; **8**, 89537-67-7; **9**, 134679-60-0; **10**, 61925-50-6; **11**, 1517-66-4; **12**, 93548-33-5; **13**, 88980-13-6; **14**, 134627-14-8; CH₃MgI, 917-64-6; C₂H₅MgBr, 925-90-6; C₃H₇MgBr, 927-77-5; C₄H₉MgBr, 693-03-8; C₆H₁₁MgCl, 693-04-9; C₈H₁₇MgBr, 17049-49-9; (CH₃)₂CHCH₂MgBr, 926-62-5; (CH₃)₂CH(CH₂)₂MgBr, 4548-78-1; CH₂=CH(CH₂)₂MgBr, 7103-09-5; C₆H₁₃Mgl, 89583-95-9; CH₃MgBr, 75-16-1; C₆H₅CHO, 100-52-7; (CH₃)₂CHCHO, 78-84-2; cyclo-C₆H₁₁CHO, 2043-61-0; CH₂=CH-(CH₂)₃CHO, 764-59-0; C₆H₅(CH₂)₂CHO, 104-53-0; ZnCl₂, 7646-85-7; Ti(OCHMe₂)₄, 546-68-9.

- [1] E. Frankland, *Ann. Chem. Pharm.* 71 (1849) 171–213; P. Barbier, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 128 (1899) 110; V. Grignard, *ibid.* 130 (1900) 1322.
- [2] K. Nützel, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed., Band XIII/2a, 570–634; siehe besonders S. 598/99.
- [3] Von fast 100 im neuesten Übersichtsartikel angegebenen Beispielen sind etwa 85 mit Diethylzink und fast alle in Toluol oder Hexan durchgeführt: R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* 30 (1991) 34–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 49–69.
- [4] B. Schmidt, D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed.* 30 (1991) 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 99.
- [5] a) Wie wir am Beispiel von Bu₂Mg + C₆H₅CHO gezeigt haben, lassen sich Magnesiumalkyle mit 1/Ti(OCHMe₂)₄ nicht enantioselektiv an Aldehyde addieren (Et₂O/Dioxan 10/1, -100 bis -78°C, 53% 5, 5% ee). b) So ließe sich die Handhabung der nicht ungefährlichen Alkylzinkverbindungen vermeiden. Das Prinzip der Ummetallierung von Mg- zu Zn-Derivaten und umgekehrt ist lange bekannt, siehe [1,2].
- [6] W. Schlenk, W. Schlenk, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 62 (1929) 920; in [2], S. 197.
- [7] Auch die Ummetallierung von Li-Verbindungen ist möglich: Eine aus BuLi und ZnCl₂ (2/1 in Toluol) gewonnene Bu₂Zn-Lösung ergab nach den Schritten 4)–7) von Gleichung (e) 5 in einem S/R-Verhältnis von 99.5:0.5.
- [8] a) Die Versuche wurden jeweils nur einmal durchgeführt, sind also nicht optimiert. Im Gegensatz zu den meisten anderen bisher verwendeten Katalysatoren für enantioselektive Carbonyladditionen sind im vorliegenden Fall beide Enantiomere des Katalysators *gleich leicht* zugänglich! Der angegebene Chiralitätsinn (R, S) des jeweils im Überschluß gebildeten Enantiomers folgt aus dem Vergleich des gemessenen [α]_D-Drehsinns mit

Literaturangaben [S für 2–9 und 11–14, R für 10][8b]. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Enantiomerenverhältnisse gaschromatographisch bestimmt: Alkohole **2**, **3**, **5**, **6**–**8**, **11**–**13** an Heptakis(2,3,6-tri-O-methyl)- β -cyclodextrin in OV 1701 Vi [9, 11], 52 m × 0.27 mm (I. D.); **4**, **9** (TFA-Derivat) an Octakis(3-O-butanoyl-2,6-di-O-n-pentyl)- γ -cyclodextrin in OV 1701 Vi (1:2) [10, 11], 50 m × 0.27 mm (I. D.). b) J. J. C. Gros, S. Bourcier in H. B. Kagan (Hrsg.): *Stereochemistry – Fundamentals and Methods*, Vol. 4, („Absolute Configurations of 6000 Selected Compounds with one Asymmetric Carbon Atom“) Thieme, Stuttgart 1977; S. H. Wilen in E. L. Eliel (Hrsg.): *Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions*, University of Notre Dame Press, Notre Dame, IN, USA 1972; Beilsteins *Handbuch der Organischen Chemie, Bände 1, 4, 1, 4. Ergänzungswerk*, Springer, Heidelberg; K. Mori, R. Bernotas *Tetrahedron: Asymmetry* 1 (1990) 87. Die Drehwerte bekannter Verbindungen wurden jeweils in dem nach Literaturangaben verwendeten Lösungsmittel gemessen (CHCl₃, CCl₄, C₆H₆, C₂H₅OH, Et₂O, n-C₆H₁₆ oder in Substanz) und stimmten in etwa mit den Literaturwerten überein.

- [9] V. Schurig, H.-P. Nowotny, *J. Chromatogr.* 441 (1988) 155–163; H.-P. Nowotny, D. Schmalzing, D. Wistuba, V. Schurig, *J. High Resolut. Chromatogr.* 12 (1989) 383.
- [10] W. A. König, R. Krebber, P. Mischnick, *J. High Resolut. Chromatogr.* 12 (1989) 732.
- [11] K. Grob: *Making and Manipulating Capillary Columns for Gas Chromatography*, Hüthig, Heidelberg 1986.
- [12] D. Seebach, B. Weidmann, L. Widler in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods* Vol. 3, Salle & Sauerländer, Aarau/Wiley, New York 1983, S. 217–353; H. G. Raubenheimer, D. Seebach *Chimia* 40 (1986) 12. Die in [4] erwähnten at-Komplexe von 1 waren nur mit Methyl und Allyl stabil; mit Butyl traten Grünfärbungen auf [Hinweis auf Ti^{III}-Derivate].
- [13] (Me₂CH)₂Zn aus Me₂CHMgBr ergab nach 55 h 88% des Adduktes an PhCHO, S/R = 71/29. Mit PhCH₂Cl und PhCHO wurden nach Gleichung (e) 27% rac-PhCH(OH)CH₂C₆H₅ erhalten.
- [14] Siehe die langsame Bildung von 7 (Tabelle 1). Mit Me₃CCH₂Br und PhCHO erhielten wir nach Gleichung (e) bei Raumtemperatur in 72 h kein Produkt. Me₃CCHO und Bu₂Zn ergaben nach 4 d in 10% Ausbeute Me₃CCH(OH)Bu von 65% ee.
- [15] NMR-Verschiebungsreagentien erzeugen oft eine zur Bestimmung extremer Verhältnisse ungünstige Signalverbreiterung. Die Derivatisierung, z.B. nach Mosher, kann zur Veränderung des Isomerieverhältnisses führen (kinetische Racematspaltung) und hängt von der Enantiomerenreinheit des gelieferten Reagens ab – z. B.: W. A. König, K.-S. Nippe, P. Mischnik, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 6867.
- [16] Das zur Herstellung von 1 benutzte Diol hat eine große Tendenz zur Bildung von Einschlüßverbindungen [K. Mori, F. Toda *Tetrahedron: Asymmetry* 1 (1990) 281; F. Toda, R. Toyotaka, H. Fukuda, *ibid.* 1 (1990) 303]; wir stellten jeweils sicher, daß das bei der Aufarbeitung abgetrennte Diol keinen Alkohol eingeschlossen hat, was das Enantiomerenverhältnis hätte verfälschen können.
- [17] D. Seebach, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1320.

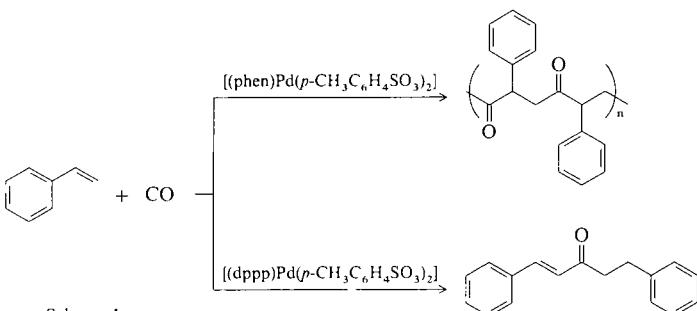
Syndiotaktisches Poly(1-oxo-2-phenyltrimethylen): zum Mechanismus der Palladium-katalysierten Polymerisation

Von Marco Barsacchi, Giambattista Consiglio*, Lorenzo Medici, Giorgio Petrucci und Ulrich W. Suter

Auf Palladium basierende katalytische Systeme, modifiziert mit Liganden, die Phosphor oder Stickstoff enthalten, sowie mit schwach oder nicht koordinierenden Anionen, zeigen verschiedene Chemoselektivität in der Carbonylierung von Olefinen, je nach Liganden und Anionen. Das katalytische System, das in situ aus Pd(CH₃COO)₂, 1,10-Phenanthroline (phen) und p-CH₃C₆H₄SO₃H bei Abwesenheit von Wasserstoff und in Gegenwart eines Oxidationsmittels wie 1,4-Benzochinon entsteht, katalysiert in Methanol mit Styrol als Substrat die chemo- und regioselektive Bildung eines interessanten polymeren Materials, Poly(1-oxo-2-phenyltri-

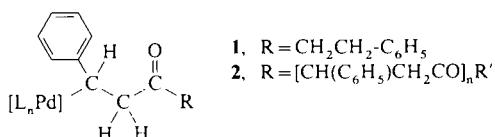
[*] Prof. Dr. G. Consiglio, L. Medici
Eidgenössische Technische Hochschule
Technisch-Chemisches Laboratorium
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Dr. M. Barsacchi, Dr. G. Petrucci, Prof. Dr. U. W. Suter
Eidgenössische Technische Hochschule, Institut für Polymere
Zürich (Schweiz)

methylene)^[11], dem präzise alternierenden Copolymer aus Kohlenmonoxid und Styrol (Schema 1). Setzt man den Komplex $[(\text{phen})\text{Pd}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2]$ als Katalysator ein, erhält man ähnliche Produkte^[2], dagegen liefert die Reaktion mit $[(\text{dppp})\text{Pd}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2]$ ($\text{dppp} = 1,3\text{-Bis}(\text{diphenylphosphino)propan}$) in aprotischen Lösungsmitteln unter selektiver Carbonylierung *E*-1,5-Diphenylpent-1-en-3-on, auch unter hohem Wasserstoffpartialdruck^[3]. Diese Reak-



Schema 1.

tionen sind sterisch kontrolliert. Die ausschließliche Bildung von *E*-1,5-Diphenylpent-1-en-3-on in hoher diastereomerer Reinheit impliziert die Diskriminierung zwischen den beiden diasterotopen Wasserstoffatomen während der β -Eliminierung aus dem intermediären Komplex 1. Bei der Bildung von

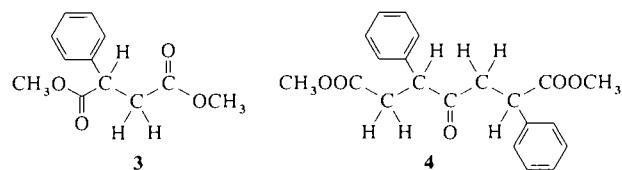


Poly(1-oxo-2-phenyltrimethylen) findet dagegen eine bemerkenswerte Selektion zwischen den enantiotopen Seiten des Olefins statt, haben doch frühere Studien gezeigt, daß dieses Polymer hoch stereoregulär werden kann (ca. 80% syndiotaktische Triaden *rr* und ca. 10% je der beiden verschiedenen ataktischen Triaden *rm* und *mr*)^[4].

Die Abwesenheit der isotaktischen Triade *mm* deutet darauf hin, daß die Stereochemie der wachsenden Kette durch das Kettenende kontrolliert wird^[4, 5]. Man nimmt an, daß diese Art der sterischen Kontrolle wirksamer sei, wenn die Regioselektivität der Monomerinsertion zu Zwischenprodukten führt, bei denen ein sekundäres Kohlenstoffatom an das Metall gebunden ist (vergleiche 2)^[6]. Diese Art der Insertion wurde beispielsweise bei der syndiospezifischen Polymerisation von Styrol mit dem homogenen katalytischen System aus $\text{Ti}(\text{PhCH}_2)_4$ und Methylalumoxanen gefunden^[7] wie auch bei der isospezifischen Oligomerisierung von Styrol mit einem System basierend auf $[(\eta^4\text{-Cycloocta-1,5-dien})(\eta^3\text{-methyl})\text{nickel(ii)}]\text{hexafluorophosphat}$ und $\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_3$ ^[8]. Bei Poly(1-oxo-2-phenyltrimethylen) ist gegenwärtig die Art des Kettenwachstums, d. h. die Regioselektivität der Insertion des olefinischen Monomers^[9], noch nicht bekannt.

Wir berichten hier über die Identifizierung der Endgruppen in den Poly(1-oxo-2-phenyltrimethylen)-Copolymeren, die auf eine sekundäre Regioselektivität der Insertion von Styrol in die wachsende Polymerkette schließen lassen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren für das nach^[11] hergestellte Copolymer zeigten keine eindeutigen Hinweise auf die Art der Endgruppen^[4], wenn auch Carbomethoxy-Endgruppen zu erwarten wären^[11]. Bei Versuchen, die Kettenlänge durch Einsatz von Wasserstoff zu verringern^[10], wurde die Bildung

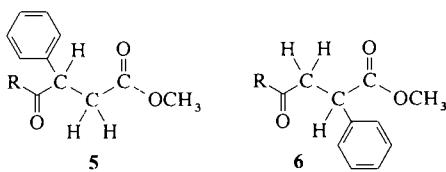
des Copolymers fast vollständig unterdrückt, auch bei geringen Wasserstoffpartialdrücken. Die Erhöhung der Oxidationsmittelmenge (1,4-Benzochinon) verschiebt die Selektivität der Reaktion in Richtung der Bildung von Produkten niedriger Molmasse. Dabei konnten 2-Phenylbutandicarbonylsäuredimethylester **3**^[11] und 2,5-Diphenyl-4-oxopimelinsäuredimethylester **4** (wahrscheinlich diastereomer rein vorliegend) isoliert und massenspektrometrisch sowie durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie identifiziert wer-



den. Beide Verbindungen enthalten zwei Carbomethoxygruppen, die sich im ^{13}C -NMR-Spektrum unterscheiden lassen (**3**: $\delta = 54.5, 54.0, 177.1, 178.5$; **4**: $\delta = 54.7, 54.1, 177.5, 178.8$ in Hexafluor-2-propanol).

Eine Copolymerisationsreaktion unter Verwendung von $[(\text{phen})\text{Pd}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2]$ als Katalysatorvorstufe hat nun ermöglicht, durch fraktionierende Kristallisation kleine Mengen eines Copolymers mit hoher Stereoregularität, aber niedriger Molmasse zu erhalten ($M_n \approx 2000$), dessen ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale zweier unterschiedlicher Carbomethoxygruppen zeigt ($\delta = 54.5, 54.1, 177.5, 178.9$). Ähnliche Signale bei $\delta = 54.2$ und 54.0 konnten in den Spektren von hochmolekularen Copolymeren detektiert werden, die mit markiertem $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ hergestellt worden waren. Festzustellen war, daß die Copolymerproben oft nur Signale für eine Carbomethoxygruppe lieferten oder beim Auftreten von zwei Signalen gewöhnlich das bei höherem Feld die größere Intensität hatte. Daraus kann man schließen, daß die Bildung der Polymerkette mit einer Insertion einer Styroleinheit in eine Metall-Carbomethoxy-Bindung beginnt und durch die Alkoholyse einer Metall-Acyl-Bindung endet. Durch die Herstellung eines Copolymers mit markiertem $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = ^{13}\text{CH}_2$ konnte eine weitere Endgruppe, nämlich $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = ^{13}\text{CH}-\text{CO}$ ($\delta = 125.2$) identifiziert werden. Dies deutet darauf hin, daß die β -Wasserstoffeliminierung aus einem Zwischenprodukt des Typs **2** für den Kettenabbruch verantwortlich ist, in ähnlicher Weise wie bei der oben erwähnten Synthese von *E*-1,5-Diphenylpent-1-en-3-on. Die Konfiguration an der Doppelbindung ist gegenwärtig jedoch noch nicht geklärt. Signale für das alternativ mögliche ungesättigte Kettenende $^{13}\text{CH}_2 = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CO}$ ($\delta \approx 118$)^[12] oder die entsprechenden gesättigten Enden ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-^{13}\text{CH}_2$ und $^{13}\text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$) wurden nicht detektiert. Leider konnten die Signale der beiden unterschiedlichen Carbomethoxy-Endgruppen wegen der relativ hohen Molmassen in diesen Proben nicht eindeutig identifiziert werden. Es war jedoch möglich, ein Signal bei 38.1, gestützt auf ^{13}C -NMR-Daten von **4** und Schätzungen der chemischen Verschiebung, einer CH_2 -Gruppe in der Struktur des Typs **5** zuzuordnen (DEPT-Experiment). In allen stereoregulären Proben des Copolymers, in denen nur ein Typ von Carbomethoxy-Endgruppe detektiert wird, ist dieses Signal ebenfalls vorhanden. Da diese Gruppe auf die Initiation der Polymerkette zurückzuführen sein muß, identifiziert das Signal bei $\delta \approx 38$ die Regioselektivität der ersten, eingebauten Olefineinheit als sekundäre Insertion. Damit ist durch die hohe Regularität des Copolymers die Regioselektivität des Kettenwachstums ebenfalls festgestellt. Dies stimmt auch mit der höheren Intensität (was auf die Initiationsreaktion deuten sollte) des Methoxysignals überein, das bei höherem Feld erscheint

($\delta = 54.0$ gegenüber 54.2) und das Verbindungen des Typs 5 eher zugeordnet werden kann als einer Struktur des Typs 6.



Basierend auf der sekundären Regioselektivität der Insertion kann aus dem Vorhandensein der $C_6H_5CH=CH-CO$ -Endgruppe geschlossen werden, daß der Kettenabbruch nicht die Folge einer Inversion in der Regioselektivität der Monomerinsertion ist. Dies schien aufgrund der selektiven Synthese von *E*-1,5-Diphenylpent-1-en-3-on mit [(dppp)Pd(*p*-CH₃C₆H₄SO₃)₂] (siehe Schema 1) als Katalysatorvorstufe möglich. Auch ist die Inversion der Regioselektivität als ein Grund für den Kettenabbruch bei der Polymerisation von Propylen mit löslichen Ziegler-Natta-Katalysatoren^[13] und bei der oben erwähnten isospezifischen Oligomerisierung von Styrol^[18] eindeutig belegt. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß [(phen)Pd(*p*-CH₃C₆H₄SO₃)₂] zu einer Carbomethoxypalladium-Verbindung führt, die die strikte alternierende Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Styrol durch sekundäre Insertion aufeinanderfolgender *ul*-Enantioseiten^[14] von Styroleinheiten katalysiert; der Abbruch des Kettenwachstums ist entweder auf eine β -Wasserstoffeliminierung oder die Alkoholyse eines Acyl-Zwischenproduktes zurückzuführen. Die Gründe für die hohe Diastereoselektivität des scheinbar durch die Kettenenden kontrollierten Prozesses ist gegenwärtig noch nicht klar. Kürzlich ist beschrieben worden, daß Komplexe vom Typ [(Chelatligand)Pd(COCH₃)(Lösungsmittel)][BF₄] Styrol koordinieren, ehe der Insertionsschritt und die β -Wasserstoffeliminierung zu *E*-1-Phenylbut-1-en-3-on stattfinden^[15]. Es sollte darum möglich sein, Verbindungen des Typs [(Chelatligand)-Pd(COR*)(Styrol)][BF₄] (R* = chirale Gruppe die mit der wachsenden Copolymerkette korrespondiert) zu synthetisieren, mit denen die Diskriminierung zwischen Enantioseiten untersucht werden kann.

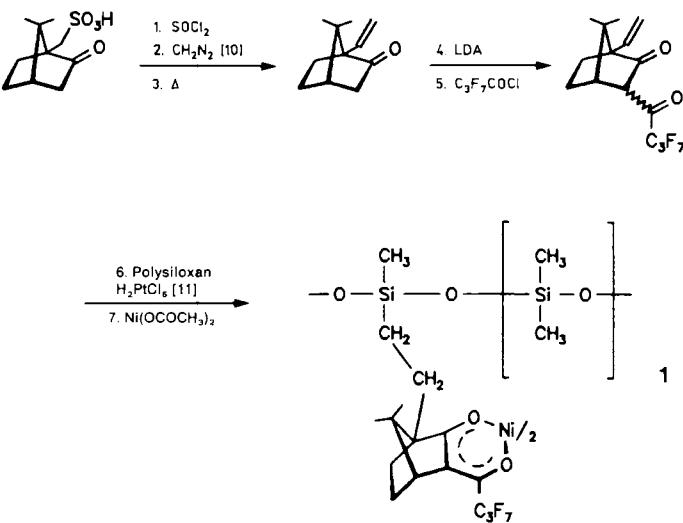
Eingegangen am 18. März 1991 [Z 4510]

- [1] E. Drent, *Eur. Pat. Appl.* 229408, 1986 (*Chem. Abstr.* 108 (1988) 6617).
- [2] L. Medici, *Diplomarbeit*, ETH Zürich (1990).
- [3] C. Pisano, G. Consiglio, A. Sironi, M. Moret, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 421–423.
- [4] P. Corradini, C. De Rosa, A. Panunzi, G. Petrucci, P. Pino, *Chimia* 44 (1990) 52–54.
- [5] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355–6364.
- [6] Für eine alternative Erklärung siehe: J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6255–6256.
- [7] a) A. Zambelli, P. Longo, C. Pellecchia, A. Grassi, *Macromolecules* 20 (1987) 2035–2037; b) C. Pellecchia, P. Longo, A. Grassi, P. Ammendola, A. Zambelli, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 8 (1987) 277–279.
- [8] a) J. R. Ascenso, A. R. Dias, P. T. Gomes, C. C. Romao, Q.-T. Pham, D. Neibecker, I. Tkatchenko, *Macromolecules* 22 (1989) 998–1000; b) P. Longo, A. Grassi, L. Oliva, P. Ammendola, *Makromol. Chem.* 191 (1990) 237–242.
- [9] T.-W. Lai, A. Sen, *Organometallics* 3 (1984) 866–870.
- [10] H. Wittwer, P. Pino, U. W. Suter, *Macromolecules* 21 (1988) 1262–1269.
- [11] D. E. James, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1810–1823.
- [12] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon: *Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 3. Aufl., Springer, Berlin 1986.
- [13] P. Pino, P. Cioni, J. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6189–6191.
- [14] D. Seebach, V. Prelog, *Angew. Chem.* 94 (1982) 696–702; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 94 (1982) 654–660.
- [15] a) K. Vrieze, G. P. C. M. Dekker, C. J. Elsevier, I. M. Han, P. W. N. M. van Leeuwen, R. Rulke, *VII Int. Symp. Homogeneous Catal.*, Lyon, France 1990, Abstracts S. 59; b) G. P. C. M. Dekker, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, C. J. Elsevier, *ibid.*, S. 137.

Enantiomerentrennung an immobilisiertem Chirasil-Metall und Chirasil-Dex durch Gaschromatographie und Chromatographie mit überkritischen Gasen **

Von Volker Schurig*, Dieter Schmalzing und Michael Schleimer

Einen Durchbruch in der hochauflösenden Kapillarchromatographie stellt die Entwicklung durch Quervernetzung und/oder chemische Anbindung („Immobilisierung“) Oberflächen-fixierter stationärer Phasen dar^[1]. Daraus resultierende Vorteile sind stabile Filme, geringes Ausbluten der stationären Phase, hohe Auswaschfestigkeit und damit die Anwendung für splitlose und On-Column-Probenaufgabe. Um zu universellen physiko-, chemo- und enantioselektiven stationären Phasen auf der Basis chemisch modifizierter chiraler Polysiloxane, z. B. Chirasil-Val^[2], Chirasil-Metall^[3] und Chirasil-Dex^[4, 5], zu gelangen, ist eine Immobilisierung auf der Glasoberfläche wünschenswert.



Schema 1. Synthese der Ni^{II}-Chirasil-Metall-Phase 1 [12]. LDA = Lithium-diisopropylamid. Bei dem in Schritt 6 verwendeten Polysiloxan handelt es sich um ein 10–13 : 90–87-Gemisch aus Hydro(methyl)- und Dimethylpolysiloxan.

Wir beschreiben hier die Immobilisierung *enantioselektiver* Metallchelat- und Cyclodextrinphasen. Chirale Polysiloxane können thermisch oder radikalisch immobilisiert werden^[6–9]. Die von uns nach Schema 1 hergestellte Nickel(II)-Chirasil-Metall-Phase 1 und die nach Schema 2 erhaltene Octandiyl-Chirasil-Dex-Phase 2c^[4] können thermisch mit Anbindungsrationen bis 75% auf der Fused-Silica-Oberfläche immobilisiert werden^[12]. Die thermische Immobilisierung führt weder bei den Metallchelaten noch bei den Cyclodextrinderivaten zu nennenswerter chemischer Zersetzung und/oder Epimerisierung; dies belegt die Abnahme der Trennfaktoren α um nur 5–10% (je nach getrenntem Racemat). Typische gaschromatographische Enantiomerentrennungen sind in den Abbildungen 1 (immobilisiertes 1) und 2 (immobili-

* Prof. Dr. V. Schurig, Dipl.-Chem. D. Schmalzing,
Dipl.-Chem. M. Schleimer
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und Chrompack International, Middelburg, Niederlande, (Überlassung von Fused-Silica-Kapillarsäulen) gefördert. Wir danken den Herren G. J. Nicholson, U. Mühlbeck und Professor E. Bayer, Tübingen, für wertvolle Anregungen.