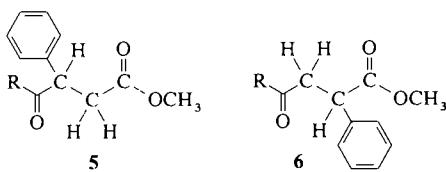


($\delta = 54.0$ gegenüber 54.2) und das Verbindungen des Typs 5 eher zugeordnet werden kann als einer Struktur des Typs 6.



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.

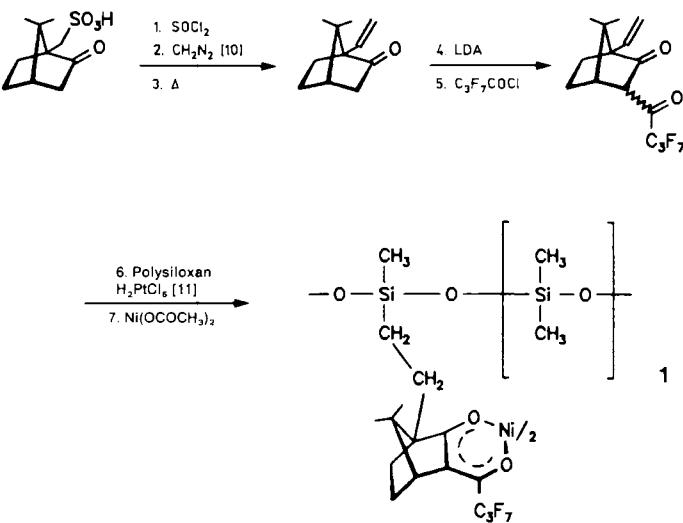
Eingegangen am 18. März 1991 [Z 4510]

- [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.

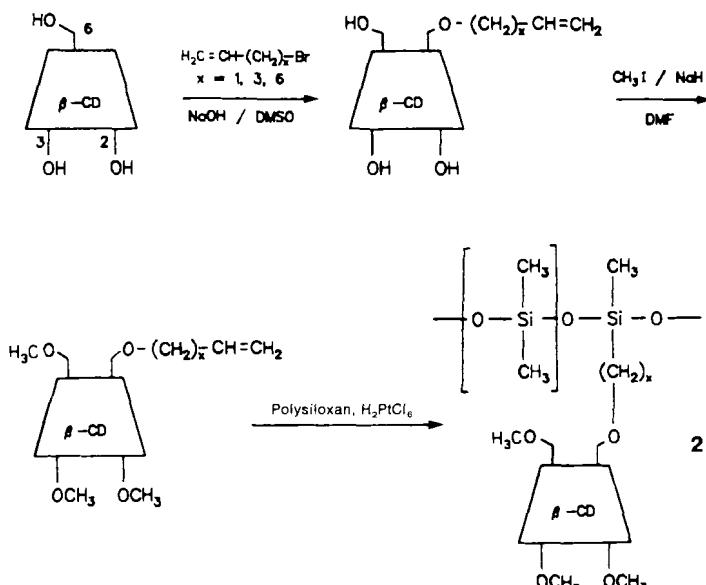


Schema 1. Synthese der Ni^{II}-Chirasil-Metall-Phase 1 [12]. LDA = Lithium-diisopropylamid. Bei dem in Schritt 6 verwendeten Polysiloxan handelt es sich um ein 10–13 : 90–87-Gemisch aus Hydro(methyl)- und Dimethylpolysiloxan.

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.



Schema 2. Synthese der Chirasil-Dex-Phasen **2a-c** [4]. DMSO = Dimethylsulfoxid, DMF = Dimethylformamid, Polysiloxan = Hydro(methyl)/Dimethylpolysiloxan 5/95. **2a**, $x = 3$ (Dex 1); **2b**, $x = 5$ (Dex 2); **2c**, $x = 8$ (Dex 3).

siertes **2c**) gezeigt. Wie insbesondere aus Abbildung 1 ersichtlich ist, ermöglicht die Verwendung kurzer Trennsäulen mit kleinem Innendurchmesser (I.D.) extrem geringe Analysenzeiten.

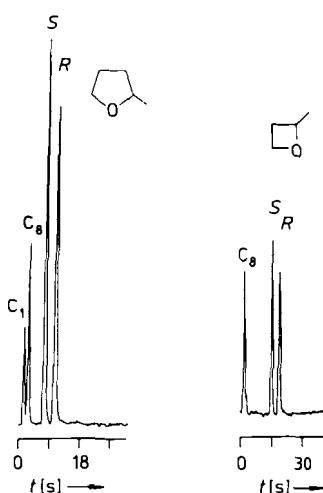


Abb. 1. Enantiomerentrennung durch Komplexierungs-GC ($1.5 \text{ m} \times 0.05 \text{ mm}$ (I.D.) Fused-Silica-Kapillarsäule, belegt mit immobilisiertem **1** [12]). Links: 2-Methyltetrahydrofuran, 115°C , 2.0 bar N_2 . Rechts: 2-Methyloxetan, 140°C , 2.0 bar N_2 .

Die mit chemisch gebundenem Chirasil-Metall **1** immobilisierten Kapillarsäulen weisen eine wesentlich höhere Temperaturstabilität auf als die bisher beschriebenen physikalischen Mischungen aus Chira-Metall-Phasen und Polysiloxanen^[13] und erweitern damit den Anwendungsbereich der Komplexierungs-Gaschromatographie (GC) beträchtlich.

Die mit chemisch gebundenem Chirasil-Dex **2c** immobilisierten Kapillarsäulen zeigen keine der Nachteile der mit (pentylierten/acylierten) Cyclodextrinderivaten in Reinsubstanz belegten Säulen wie Tendenz zur Tropfenbildung, Empfindlichkeit gegenüber thermischem Schock, lange Konditionierungszeiten, geringe Verträglichkeit gegenüber Lösungsmitteleintrag bei Direkteinspritzung (splitless, on-column)^[14] und eingeschränkte Lebensdauer^[15].

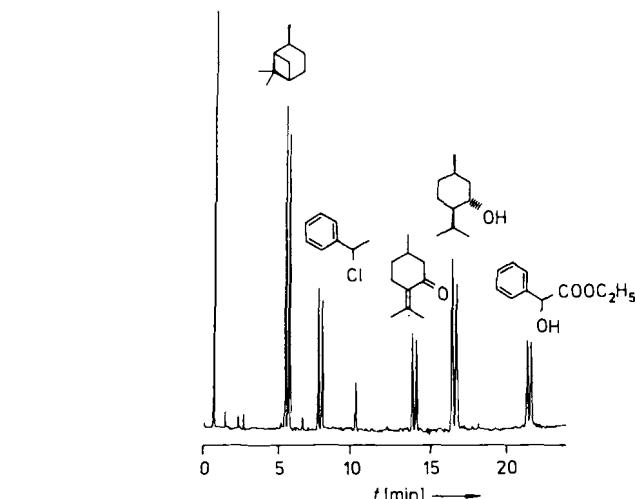


Abb. 2. Enantiomerentrennung von *cis*-Pinan, (1-Chlorethyl)benzol, Pulegon, Isomenthol und Ethylmandelat durch Inklusions-GC ($10 \text{ m} \times 0.1 \text{ mm}$ (I.D.) Fused-Silica-Kapillarsäule, belegt mit immobilisiertem **2c** [12]). 1 min isotherm bei 80°C , dann mit 3 K min^{-1} bis 140°C , 1 bar H_2 .

Durch die quantitative Immobilisierung von **1** in einer Kapillarsäule mit geringem Innendurchmesser ($1.5 \text{ m} \times 0.05 \text{ mm}$) konnte erstmals die Komplexierungs-Chromatographie in die „Superkritische Fluid-Chromatographie“ (SFC) übertragen werden. Bereits mit einer 1.5 m langen Säule wurden mit Kohlendioxid als überkritischer mobiler Phase die Enantiomere von 1-(2-Naphthyl)ethanol und 1-Phenylethanol in weniger als 10 Minuten bei 80°C quantitativ getrennt (α jeweils 1.4, R_s (= Auflösung) jeweils 1.65; Abb. 3). Es ist bemerkenswert, daß die mobile Phase Kohlendioxid offensichtlich eine zu geringe Lewis-Basizität aufweist, um freie Koordinationsstellen am Metall-Ion für die Enantioselektive Komplexierung der Alkohole zu blockieren. Zusammen mit immobilisiertem Octandiyol-Chirasil-Dex **2c**, welches sich ebenfalls für die Enantiomerentrennung in der SFC eignet^[16], stehen nunmehr zwei weitere Systeme für die chromatographische Enantiomerentrennung mit überkritischen Gasen zur Verfügung. Diese Arbeitsweise vereinigt die Vorteile der Kapillar-GC (hohe Effizienz und Geschwindig-

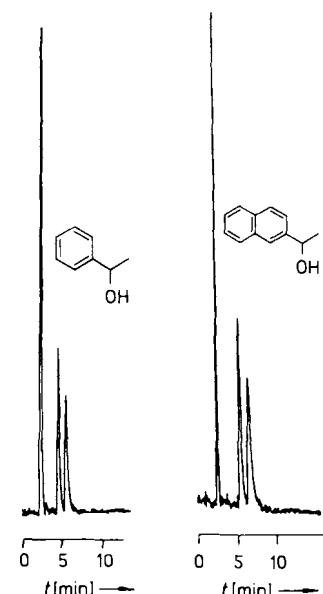


Abb. 3. Enantiomerentrennung durch Komplexierungs-SFC ($1.5 \text{ m} \times 0.05 \text{ mm}$ (I.D.) Fused-Silica-Kapillarsäule, belegt mit immobilisiertem **1**). Links: 1-Phenylethanol, 80°C , 100 atm CO_2 . Rechts: 1-(2-Naphthyl)ethanol, 80°C , 130 atm CO_2 .

keit, universelle Detektion) und der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (keine Beschränkung auf flüchtige und thermisch stabile Komponenten). Die verwendete überkritische mobile Phase, Kohlendioxid, ist kompatibel mit dem über mehrere Zehnerpotenzen linearen Flammenionisationsdetektor und mit massenspektrometrischer Kopplung. SFC-Enantiomerentrennungen gelingen aufgrund der guten solvatisierenden Eigenschaften überkritischer Gase bei niedriger Temperatur. Da im Bereich der Enthalpiekontrolle der Enantiomerentrennung die Trennfaktoren α mit abnehmender Temperatur zunehmen^[17], kann die geringere Effizienz der SFC gegenüber der GC oft weitgehend kompensiert werden.

Eingegangen am 25. März 1991 [Z 4545]

- [1] K. Grob: *Making and Manipulating Capillary Columns for Gas Chromatography*. Hüthig, Heidelberg 1986.
- [2] H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, *J. Chromatogr. Sci.* 15 (1977) 174; *Angew. Chem.* 90 (1978) 396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 363.
- [3] V. Schurig, R. Link in D. Stevenson, I. D. Wilson (Hrsg.): *Chiral Separations, Proceedings of the International Meeting on Chromatography 1987*, Plenum, New York 1988, S. 91.
- [4] V. Schurig, D. Schmalzing, U. Mühlbeck, M. Jung, M. Schleimer, P. Musche, C. Duvekot, J. C. Buyten, *J. High Resolut. Chromatogr.* 13 (1990) 713.
- [5] P. Fischer, R. Aichholz, U. Bölk, M. Juza, S. Krimmer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 427.
- [6] G. Lai, G. Nicholson, E. Bayer, *Chromatographia* 26 (1988) 229; G. Lai, U. Mühlbeck, G. Nicholson, E. Bayer, *J. Chromatogr.* 540 (1991) 217.
- [7] X. Lou, Y. Sheng, L. Zhou, *J. Chromatogr.* 514 (1990) 253.
- [8] W. Röder, F.-J. Ruffing, G. Schomburg, W. H. Pirkle, *HRC & CC J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 10 (1987) 665.
- [9] J. S. Bradshaw, S. K. Aggarwal, C. A. Rouse, B. J. Tarbet, K. E. Markides, M. L. Lee, *J. Chromatogr.* 405 (1987) 169.
- [10] G. Opitz, N. Fischer, *Angew. Chem.* 77 (1965) 41; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 70.
- [11] S. A. Matlin, W. J. Lough, L. Chan, D. M. H. Abram, Z. Zhou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1038.
- [12] Immobilisierungsbedingungen: Kapillarsäulen, die statisch mit **1** belegt wurden, wurden 100 h bei 180 °C im schwachen Stickstoffstrom (kein Wasserstoff!) konditioniert. Kapillarsäulen, die statisch mit **2** belegt wurden, wurden 36 h bei 230 °C im schwachen Wasserstoffstrom konditioniert. Danach wurden die Säulen jeweils mit dem zehnfachen Säulenvolumen Methanol, gefolgt von Methanol/Dichlormethan und Dichlormethan gewaschen. Die Anbindungsrate wurde durch Vergleich des Kapazitätsfaktors für *n*-Tridecan vor und nach dem Auswaschen bei 130 °C zu 75% bestimmt.
- [13] V. Schurig, *J. Chromatogr.* 441 (1988) 135.
- [14] W.-Y. Li, H. L. Jin, D. W. Armstrong, *J. Chromatogr.* 509 (1990) 303.
- [15] W. Meltzow, Vortragsbemerkung auf dem *Int. Symp. Instrum. Anal. Chem. Comput. Technol.*, InCom 1991, Düsseldorf, 22. Februar 1991.
- [16] V. Schurig, Z. Juvancz, G. J. Nicholson, D. Schmalzing, *J. High Resolut. Chromatogr.* 14 (1991) 58.
- [17] V. Schurig, J. Ossig, R. Link, *Angew. Chem.* 101 (1989) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 194.

Cyclooctatetraenylenvinylene **

Von Petra Auchter-Krummel und Klaus Müllen*

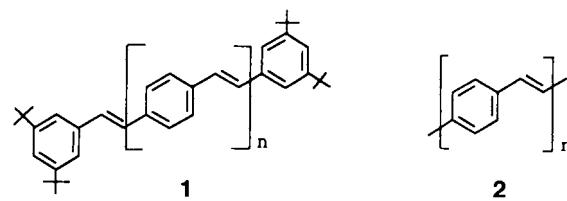
Professor Heinz A. Staab zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Chemie von Stilben, den höheren Oligo(*para*-phenylenvinylenen) **1**^[1,2] und den Poly(*para*-phenylenvinylenen) **2**^[3,4] ist sowohl unter präparativen als auch unter physiko-organischen und anwendungsnahen Aspekten^[5] intensiv un-

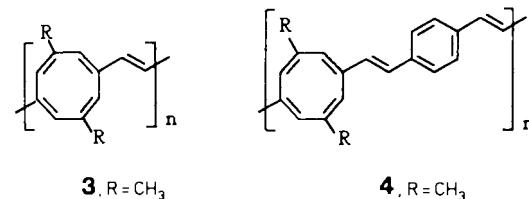
[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. P. Auchter-Krummel
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, W-6500 Mainz

[**] Polyarylene und Polyarylenvinylene. 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 5. Mitteilung: K.-H. Koch, K. Müllen, *Chem. Ber.* 124 (1991), Nr. 9.

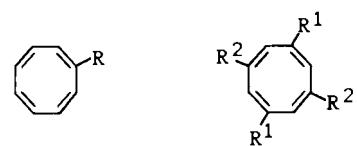
tersucht worden. Die herausragenden redox- und photochemischen Eigenschaften des Benzolhomologen Cyclooctatetraen (COT)^[6,7] legen es nahe, in den linearen π -Systemen **1** und **2** die Phenylgruppen sukzessive durch Cyclooctatetraenyl-



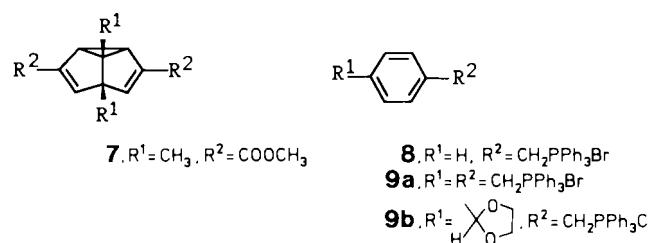
Einheiten zu ersetzen. Wir zeigen, daß aus 1,5-difunktionalisierten Cyclooctatetraenen Verbindungen vom Typ **3** und **4** mit ausgedehnter π -Konjugation synthetisiert werden können. Cyclovoltammetrische und NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen die Eignung der Titelverbindungen als „Ladungsspeicher“ und als Substrate für thermisch induzierbare Ladungsverschiebungen.



Als Bausteine der Olefinierungsreaktionen nach dem Wittig- oder McMurry-Verfahren dienen der bekannte Cyclooctatetraencarbaldehyd **5a**^[8] sowie das daraus leicht zugängliche Phosphoniumsalz **5b**. Geeignete 1,5-difunktionalisierte Cyclooctatetraene sind nicht bekannt. Wir stellen deshalb den Diester **6a** durch Thermolyse^[9] des Semibullvalens **7**^[10] dar und überführten dann **6a** in die difunktionalen Edukte **6b** und **6c**. Weitere Edukte sind **8** und **9a**. Der schrittweise Aufbau der linearen π -Systeme unter kontrollierten Bedingungen, z. B. über den Dialdehyd **13b**, erfordert darüber hinaus halbseitig geschützte Edukte wie das Ketal **9b**.



5a, R = CHO
5b, R = CH₂PPh₃Br
6a, R¹ = CH₃, R² = COOCH₃
6b, R¹ = CH₃, R² = CH₂OH
6c, R¹ = CH₃, R² = CHO



Folgende Merkmale sind für die Kettenaufbaureaktionen typisch^[11]:

- Die Wittig-Reaktion liefert bessere Ausbeuten als die McMurry-Kupplung (**10a**^[12]) aus **5a** und **5b** (KOtBu,