

BEWEIS EINER STEREOOSPEZIFISCHEN CARBEN-REAKTION DURCH  
DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIEDIE TRENNUNG *CIS*- UND *TRANS*-ISOMERER SPIRO-CYCLOPROPANE

K.-E. ROZUMEK, H. DÜRR UND L. SCHRADER

Institut für Pharmakognosie und Analytische Phytochemie der Universität des Saarlandes und Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken (B.R.D.)

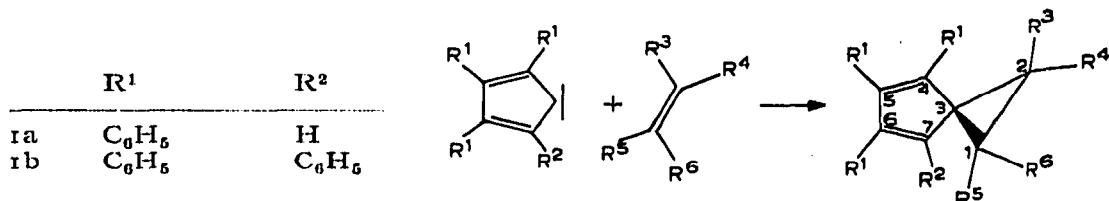
## SUMMARY

*Evidence of the stereospecific carbene reaction by thin-layer chromatography. Separation of cis- and trans-isomeric spiro-cyclopropanes*

A description is given of the separation of *cis*- and *trans*-isomeric spiro-cyclopropanes by thin-layer chromatography. The possibility of separating these compounds is used to prove that the reaction between carbene-cyclopentadienes and *cis*- or *trans*-olefines is strongly stereospecific.

## EINLEITUNG

Tri- (1a) und Tetra- (1b) Carbenacyclopentadiene<sup>1,2</sup> können im Singulett- oder Triplet-Zustand mit Olefinen<sup>2,3</sup> (2) reagieren. Im ersten Falle bleibt die Stereochemie eines *cis*- (3) oder *trans*- (3) Olefins erhalten, im zweiten geht sie bei der Addition verloren<sup>3</sup>.

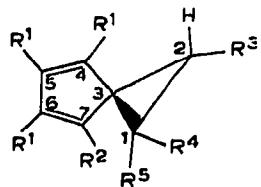


Die NMR-Spektroskopie\* ergibt, dass bei Verwendung von *trans*-Olefinen ausschliesslich das entsprechende *trans*-spiro-Heptadien (4a bzw. 5a) und bei Verwendung der *cis*-Olefine ausschliesslich das *cis*-spiro-Heptadien (4b bzw. 5b) entstehen. Die NMR-Methode erlaubt jedoch nicht, eine Verunreinigung mit dem jeweils anderen Stereoisomeren im Reaktionsprodukt unter 5% zu erkennen.

\* Diese Multiplizitätsbestimmung ist nicht anwendbar, wenn die Rotation des Triplet-Zwischenproduktes langsamer als die Spininversion ist.

Aus diesem Grunde versuchten wir, die stereoisomeren Tri- und Tetraphenylheptadiene 4a und 4b bzw. 5a und 5b durch DC zu trennen.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
4a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>
4b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H
5a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>
5b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H



#### EXPERIMENTELLER TEIL (soweit nicht aus den Legenden der Fig. 1 und 2 ersichtlich)

Die uniformen wie die Gradient-Schichten wurden mit dem von STAHL<sup>4</sup> entwickelten Streicher hergestellt.

Die Schichten für die Trennung der Verbindungen 4a und 4b wurden wie folgt hergestellt: (a) für die uniforme AgNO<sub>3</sub>-haltige Sorptionsschicht wurden 45 g Kieselgel G (Merck) in 90 ml einer 3.5% wässrigen AgNO<sub>3</sub>-Lösung suspendiert; (b) für die AgNO<sub>3</sub>-haltige Gradientsschicht wurden je 22.5 g Kieselgel G (Merck) in 45 ml aqua dest. und in 45 ml einer 5% wässrigen AgNO<sub>3</sub>-Lösung suspendiert. Die Schichten zur Trennung der Verbindungen 5a und 5b wurden aus einer Suspension von 45 g Kieselgel GF<sub>254</sub> (Merck) in 90 ml aqua dest. hergestellt. Die Schichtdicke betrug 375  $\mu$ m; die Laufstrecke in normaler Trogkammer bei KS betrug 15 cm. Es wurde bei einer Temperatur von 23  $\pm$  2° und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50  $\pm$  5% chromatographiert. Die Schichten wurden 30 min bei 110° aktiviert. Nachweis: Für die Ver-

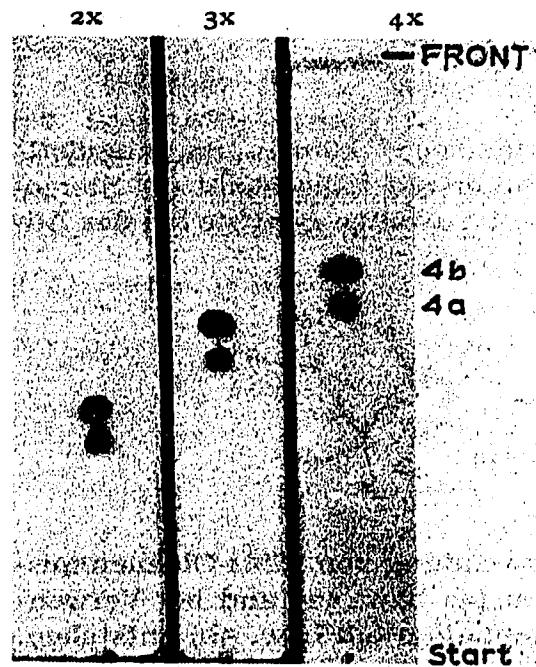


Fig. 1. Trennung der *cis*- (4a) und *trans*- (4b) 1-Methyl-2-isopropyl-4,5,6-triphenyl-spiro-2,4-heptadiene-(4,6) durch Zweifach- (2x), Dreifach- (3x) und Vierfach-Entwicklung (4x). Schicht: uniformes AgNO<sub>3</sub>-haltiges Kieselgel G. AgNO<sub>3</sub>-Gehalt: 5% (bezogen auf Kieselgel). Fliessmittel: Cyclohexan-Dichlormethan (75 : 25).  $hR_F$ -Richtwerte bei Vierfach-Entwicklung: Verb. 4a, 64; Verb. 4b, 58. Nachweisgrenze: 0.6  $\mu$ g.

bindungen 4a und 4b: 0.5 ml Anisaldehyd, 10 ml Eisessig, 85 ml Methanol, 5 ml konz. Schwefelsäure, 10 g Phosphormolybdänsäure; Erhitzung der besprühten Platte bei 110° für 5–10 min; für die Verbindungen 5a und 5b: im UV-Licht bei 254 nm (dunkle Flecke auf hellgrün fluoreszierender Schicht).

#### ERGEBNISSE

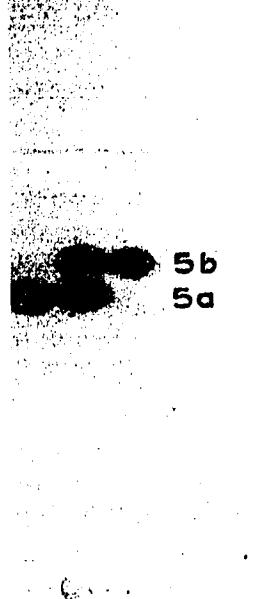
##### *Trennung der cis- und trans-1-Methyl-2-isopropyl-4,5,6-triphenyl-spiro-2,4-heptadiene-(4,6)*

Diese beiden *cis*- und *trans*-isomeren Verbindungen (4a und 4b) lassen sich auf uniformen  $\text{AgNO}_3$ -haltigen Kieselgel G-Schichten durch Mehrfach-Entwicklung recht gut trennen. Schon bei Zweifach-Entwicklung erfolgt die eindeutige Trennung der beiden Substanzen, bei Vierfach-Entwicklung ist die Trennung optimal (vgl. Fig. 1). Versuche auf  $\text{AgNO}_3$ -haltigen Gradient-Schichten bei Chromatographie quer zum Gradienten ergaben, dass bei einem  $\text{AgNO}_3$ -Gehalt von 7% (bezogen auf Kieselgel) gute Trennungen erzielt werden. Höhere  $\text{AgNO}_3$ -Gehalte verbessern die Trennleistung nicht. Gehalte unter 5% verschlechtern sie dagegen. Als Fliessmittel eignen sich bei Vierfach-Entwicklung Cyclohexan–Dichlormethan (75:25) und Petroläther (Sdp. 50–75°)–Dichlormethan (80:20). Eine Trennung der beiden stereoisomeren Triphenylheptadiene auf  $\text{AgNO}_3$ -freien Schichten (Kieselgel GF<sub>254</sub>, Merck) war nicht möglich.

##### *Trennung der cis- und trans-1-Methyl-2-isopropyl-4,5,6,7-tetraphenyl-spiro-2,4-heptadiene-(4,6)*

Diese beiden *cis*- und *trans*-isomeren Verbindungen lassen sich auf Kieselgel

— FRONT



#### Start

Fig. 2. Trennung der *cis*- (5a) und *trans*- (5b) 1-Methyl-2-isopropyl-4,5,6,7-tetraphenyl-spiro-2,4-heptadiene-(4,6) durch Vierfach-Entwicklung. Schicht: Kieselgel GF<sub>254</sub>. Fliessmittel: Cyclohexan–Dichlormethan (93:7).  $hR_F$ -Richtwerte: Verb. 5a, 52; Verb. 5b, 58. Nachweisgrenze: 0.2  $\mu\text{g}$ .

GF<sub>254</sub>-Schichten ohne AgNO<sub>3</sub>-Zusatz trennen. Drei- und Vierfach-Entwicklungen ergeben gute DC Trennungen (vgl. Fig. 2). Erste Anzeichen einer Trennung sind schon nach Einfach-Entwicklung sichtbar. Als Fliessmittelsysteme haben sich Cyclohexan-Dichlormethan (93:7) und (92:8) bewährt.

#### DISKUSSION

Die DC Ergebnisse bestätigen die NMR-spektroskopischen Resultate: Die Reaktion von Carbenacyclopentadienen (1) mit *cis*- und *trans*-Olefinen (2) verläuft streng stereospezifisch. Die DC Nachweisgrenze erlaubt zusätzlich die Reaktionsprodukte als stereochemisch einheitlich zu identifizieren, desweiteren die Anwesenheit des jeweils anderen Stereoisomeren in einer Konzentration über 1% auszuschliessen. Damit kann die Multiplizität der beiden Carbene (1a und 1b) als Singulette bei Raumtemperatur als bewiesen gelten\*. Nach ESR-Messungen ist jedoch der Grundzustand bei 4° K bzw. 77° K ein Triplet<sup>5</sup>.

Darüber hinaus sind die Untersuchungen mit den stereoisomeren Verbindungen 4a und 4b insoweit interessant, weil sich diese nur auf AgNO<sub>3</sub>-haltigen Kieselgel-Schichten haben trennen lassen. Stereoisomere Verbindungen sind nämlich auf nicht-imprägnierten Schichten allgemein ohne weiteres trennbar, während AgNO<sub>3</sub>-haltige vorwiegend zur Trennung von Verbindungen mit unterschiedlicher Anzahl von C=C-Doppelbindungen verwendet werden<sup>6,7</sup>.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die dünnsschichtchromatographische Trennung *cis*- und *trans*-isomerer Spiro-cyclopropane beschrieben und die DC Auftrennung dieser Verbindungen als Beweis für den streng stereospezifischen Reaktionsablauf bei der Umsetzung von Carbenacyclopentadienen mit *cis*- und *trans*-Olefinen verwendet.

#### LITERATUR

- 1 H. DÜRR UND G. SCHEPPERS, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3226.
- 2 H. DÜRR UND L. SCHRADER, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2026.
- 3 P. S. SKELL UND R. N. WOODWORTH, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4496.
- 4 E. STAHL (Herausgeber), *Handbuch der Dünnschicht-Chromatographie*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin und Academic Press, New York, 1966, S. 92ff.
- 5 E. A. WASSERMANN, L. BARASH, A. M. TROZZOLO, R. W. MURRAY UND W. A. YAGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2304.
- 6 E. STAHL UND H. JORK, in E. STAHL (Herausgeber), *Handbuch der Dünnschicht-Chromatographie*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin und Academic Press, New York, 1966, S. 203ff.

\* Vgl. Anmerkung auf Seite 53.

\*\* *Editor's note.* Es sind jedoch mehrere Veröffentlichungen erschienen, in denen über die Trennung von Verbindungen mit positions- bzw. konfigurationsisomeren Doppelbindungen auf AgNO<sub>3</sub>-haltigen Schichten berichtet ist.