

Metathese von *trans*-3-Hepten mit (2)/*iBuAlCl*₂/O₂

60 mg (2) (mit 9.3 % W) werden in einem trockenen, ca. 10 ml fassenden Schlenkgefäß (mit Septumsverschluß und Schwanzhahn) vorgelegt. Nach mehrfachem Evakuieren und Begasen mit Argon werden 2.06 g (21 mmol) *trans*-3-Hepten, das 15 Gew.-% Methylcyclohexan als GC-Standard enthält, sowie 0.12 mmol Isobutylaluminiumdichlorid (0.24 ml einer 0.5 M Lösung in Chlorbenzol) und 1.4 ml (0.06 mmol) O₂ mit Spritzen zudosiert und bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer durchmischt. Nach 60 min wird eine Probe der Reaktionslösung mit wenig CH₃OH versetzt und gaschromatographisch analysiert (3-Hepten 67.0, 3-Hexen 14.6, 4-Octen 18.4 Gew.-%). (2) wird vom Rest durch Filtration abgetrennt, mit ca. 20 ml CH₃OH gewaschen, bei 25°C im Vakuum getrocknet und erneut zur Metathese verwendet.

Eingegangen am 15. November,
ergänzt am 15. Dezember 1977 [Z 891]

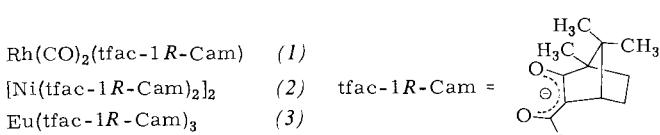
- [1] Olefin-Metathese, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 4. Mitteilung: S. Warwel, A. Aivasidis, Chem.-Ztg. 101, 361 (1977).
- [2] G. O. Evans, C. U. Pittman Jr., R. McMillan, R. T. Beach, R. Jones, J. Organomet. Chem. 67, 295 (1974); C. U. Pittman Jr., R. F. Felis, ibid. 72, 399 (1974).
- [3] Chlormethyliertes, mit ca. 2 % Divinylbenzol vernetztes Polystyrol (Cl-Gehalt: 5.1 %) der Fa. Merck-Schuchardt.

Quantitative Enantiomerentrennung von *trans*-2,3-Epoxybutan durch Komplexierungschromatographie an einem optisch aktiven Nickel(II)-Komplex^[**]

Von Volker Schurig und Waldemar Bürkle^[*]

Enantiomere unterscheiden sich oft charakteristisch in ihren pharmakologischen und physiologischen Eigenschaften (Substrat-Rezeptor-Wechselwirkung). Es ist deshalb erwünscht, die Enantiomerenzusammensetzung chiraler Substrate schnell und quantitativ unter Umgehung von Derivatisierung und optischer Rotationsmessung direkt bestimmen zu können sowie die kinetischen und thermodynamischen Faktoren chiraler Differenzierung kennenzulernen.

Ein Verfahren hierfür bietet die von Gil-Av und Feibush eingeführte gaschromatographische Enantiomerentrennung an optisch aktiven stationären Phasen durch selektive Wasserstoffbrückenbindungs-Wechselwirkung^[1]. Wir haben erstmalig die gaschromatographische Racematspaltung eines chiralen Olefins durch enantiospezifische π -Komplexierung an einer Rhodium(I)-Verbindung (1) beschrieben^[2] und somit gezeigt, daß die schnelle und reversible Ligand-Metall-Wechselwirkung die für „chirales Erkennen“ in GC-Systemen notwendigen thermodynamischen Parameter aufweisen kann.

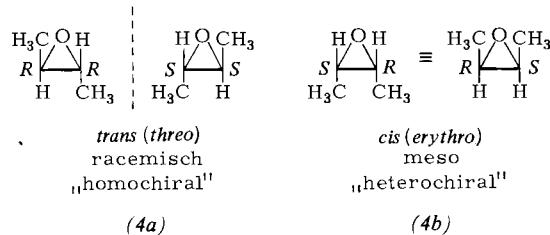


Wir haben jetzt die schon früher postulierte^[3] Enantiomerentrennung chiraler σ -Donorsubstrate mit Elementen der Gruppen 5 und 6 an optisch aktivem dimerem Nickel(II)-bis(3-trifluoracetetyl-1*R*-campherat) (2) am Beispiel der quantitativen

[*] Univ.-Doz. Dr. V. Schurig, cand. chem. W. Bürkle
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Trennung von dissymmetrischem (*C*₂) *E*-Dimethyloxiran (trans-2,3-Epoxybutan) (4a) nachgewiesen. Während unserer Untersuchungen berichteten Golding et al. über die (unvollständige) Enantiomerentrennung von Methyloxiran (Epoxypropan) (5) an dem Europium(III)-Komplex (3); eine Trennung von (4a) wurde jedoch nicht beobachtet^[4].



Bei der Chromatographie von (4a) an einer 200 m-Kapillarsäule, die mit 1*R*-(2) in Squalan belegt wurde, erscheinen die spiegelbildlichen Isomere als zwei scharf getrennte Peaks (Abb. 1). Racemisches (5) wird durch 1*R*-(2) ebenfalls in die Antipoden getrennt. Die überraschend große Aufspaltung für (4a) ($\alpha = 1.27, 50^\circ\text{C}$) ermöglicht die vollständige Trennung auch in kürzerer Zeit mit kürzeren Säulen^[5]. Sie wurde durch Verwendung des racemischen Nickelkomplexes 1*S,1R*-(2) bewiesen, wobei Peakkoaleszenz für (4a) sowie für (5) eintritt. Mit dem hochselektiven Komplex (2) gelingt auch die Trennung der Diastereomere (4a) und (4b) (Abb. 1). In Übereinstimmung mit der größeren π -Komplexierungstendenz von *cis*-gegenüber *trans*-2-Buten mit (1)^[6] zeigt auch die *cis*-Verbindung (4b) im Vergleich zum *trans*-Diastereomer eine weit aus stärkere Koordination mit (2). Es ist bemerkenswert, daß die beobachtete Enantiomerunterscheidung, deren Gibbs-Helmholtz-Parameter^[3] noch untersucht werden, bereits durch enantiospezifische „Ein-Punkt“-Koordinationswechselwirkung erreicht wird^[7].

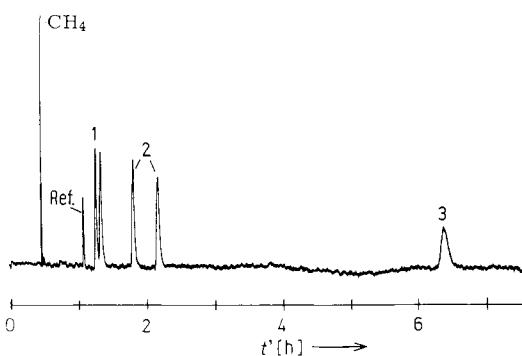


Abb. 1. Enantiomer- und Diastereomerentrennung von (4) und (5) durch Komplexierungsgaschromatographie an 1*R*-(2) (0.15 m in Squalan) bei 50°C.
1: Peakaufspaltung (1:1) für (5), 2: Peakaufspaltung (1:1) für (4a), 3: (4b); Referenzstandard: Cyclohexan. Säule: 200 m × 0.5 mm Nickelkapillare, Trägergas: 2.1 ml/min N₂, Split 1:50.

Die hier beschriebene Methode, die keine Derivatisierung und Substanzreinigung erfordert, eignet sich zur Bestimmung der Enantiomerenzusammensetzung beim Studium der Racemisierung, Retention oder Inversion sowie der asymmetrischen Induktion bei der Bildung oder Spaltung chiraler Substrate wie (4a) und (5). Die GC-Methode ist dabei der NMR-Methode (Verwendung chiraler Verschiebungsreagentien, z. B. (3)) an Einfachheit, Genauigkeit und Empfindlichkeit überlegen (erforderliche Substanzmenge 10⁻⁹ g!). Der Nickelkomplex 1*R*-(2) ist leicht zugänglich^[8].

Eingegangen am 7. Dezember 1977 [Z 892]

- [1] E. Gil-Av, B. Feibush, Tetrahedron Lett. 1967, 3345; E. Gil-Av, J. Mol. Evol. 6, 131 (1975).

- [2] V. Schurig, Angew. Chem. 89, 113 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 110 (1977); V. Schurig, E. Gil-Av, Isr. J. Chem. 15, 96 (1977).
[3] V. Schurig, R. C. Chang, A. Zlatkis, B. Feibusch, J. Chromatogr. 99, 147 (1974).
[4] B. T. Golding, P. J. Sellars, A. K. Wong, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 570. Wir danken den Autoren für vorausgehende Information.
[5] Gepackte Säulen [4] erscheinen ungeeignet, da polare Substrate am Trägermaterial (Chromosorb) in Gegenwart von Squalan zu „peak-tailing“ tendieren.
[6] V. Schurig, E. Gil-Av, Chem. Commun. 1971, 650.
[7] Vgl. „Dreipunktregel“: C. E. Dalglish, J. Chem. Soc. 1952, 3940.
[8] V. Schurig, Inorg. Chem. 11, 736 (1972); J. Coord. Chem. 6, 63 (1976).

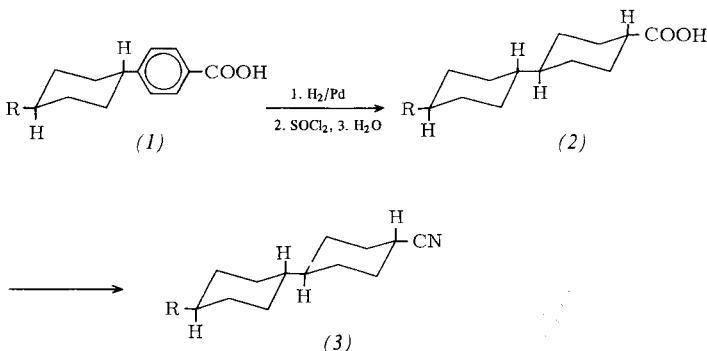
Substituierte Bicyclohexyle – eine neue Klasse nematischer Flüssigkristalle^{**}

Von Rudolf Eidenschink, Dietrich Erdmann, Joachim Krause und Ludwig Pohl[†]

Wir haben gefunden, daß die *trans-trans*-4'-Alkylbicyclohexyl-4-carbonitrile (3) nematische Phasen (Tabelle 1) zeigen, deren Übergangstemperaturen zur isotropen Phase deutlich höher sind als die der kürzlich beschriebenen 4-(*trans*-4-Alkylcyclohexyl)benzonitrile^[1].

Dieser Befund ist nicht in Einklang mit der molekulärstatistischen Theorie der nematischen Flüssigkristalle von Maier und Saupe^[2], nach der die Übergangstemperatur nematisch-isotrop im wesentlichen proportional zur molekularen Polarisierbarkeitsanisotropie sein sollte. Vielmehr wird hier deutlich, daß die Formanisotropie einen – bisher nicht berücksichtigt – hohen Anteil zur Stabilität nematischer Phasen beitragen kann^[3].

Zur Darstellung von (3) wurden die nach bekanntem Verfahren^[1] erhältlichen 4-(*trans*-4-Alkylcyclohexyl)benzoësäuren (1) mit Palladium/Aktivkohle (10 % Pd) in Eisessig hydriert. Das entstandene Gemisch der gesättigten stereoisomeren Carbonsäuren wurde auf die von der Darstellung der *trans*-4-Alkylcyclohexancarbonsäuren her bekannte Weise^[4] mit Sulfurylchlorid behandelt. Nach der Hydrolyse der Säurechloride wurden die reinen *trans-trans*-4'-Alkylbicyclohexyl-4-carbonäsuren (2) (Tabelle 1) durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzin (Siedebereich 50 bis 70°C) erhalten. Diese Säuren ließen sich, wie üblich, durch kurze Einwirkung von Sulfurylchlorid, Umsetzung mit Ammoniak-Lösung und Dehydratisierung der Amide mit POCl₃ in die entsprechenden Nitrile umwandeln. Die Strukturen von (3a) bis (3c) sind durch Elementaranalyse, IR- und Massenspektren gesichert.



[*] Dr. R. Eidenschink [+], Dr. D. Erdmann, Dr. J. Krause, Dr. L. Pohl
Zentrallaboratorium Industriechemikalien und Analytisches
Zentrallaboratorium E. Merck
Frankfurter Straße 250, D-6100 Darmstadt 1

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt.

Tabelle 1. Nematische Bereiche der Verbindungen (2) und (3).

R	Ausb. [%]	Fp [°C]	Klärpunkt [°C]
(2a)	n-C ₃ H ₇	34	197
(2b)	n-C ₅ H ₁₁	39	224
(2c)	n-C ₇ H ₁₅	45	230
(3a)	n-C ₃ H ₇	56	58
(3b)	n-C ₅ H ₁₁	60	62
(3c)	n-C ₇ H ₁₅	67	71

[a] Monotrope Übergänge bei 18, 44 und 48°C (smektisch-smektisch) sowie 57°C (smektisch-nematisch).

[b] Monotrope Übergänge bei 43°C (smektisch-smektisch) und 52°C (smektisch-nematisch).

Die neuen Verbindungen (3) sind photochemisch, elektrochemisch und thermisch stabil. Entsprechend ihrer Molekülstruktur zeigen sie keine UV-Absorption oberhalb 200 nm. Sie besitzen eine positive dielektrische Anisotropie im Betrag zwischen 3 und 4, eine optische Anisotropie <0.1 und als erste monomer thermotrop-nematische Flüssigkristallklasse eine negative diamagnetische Anisotropie^[5]. Aufgrund dieser Eigenschaften ermöglichen sie als anisotrope Lösungsmittel die Messung polarisierter Absorptions- und Fluoreszenzspektren im gesamten UV-Bereich sowie die Aufnahme hochaufgelöster NMR-Spektren bei rotierender Probe, wodurch eine Auflösung wie in isotroper Lösung erreicht wird (Signal-Halbwertsbreite <1 Hz)^[6].

Eingegangen am 4. November,
ergänzt am 25. November 1977 [Z 893]

- [1] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, Angew. Chem. 89, 103 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 100 (1977).
[2] W. Maier, A. Saupe, Z. Naturforsch. A 13, 564 (1958); A 14, 882 (1959); A 15, 287 (1960).
[3] W. H. de Jeu, persönliche Mitteilung.
[4] H. Schubert, R. Dehne, V. Uhlig, Z. Chem. 12, 219 (1972).
[5] L. Pohl, R. Eidenschink, J. Krause, G. Weber, unveröffentlicht.
[6] L. Pohl, R. Eidenschink, unveröffentlicht.

Molekül- und Kristallstruktur eines Organocyclotriarsans^{**}

Von Gerhard Thiele, Gerd Zoubek, Helmut A. Lindner und Jochen Ellermann[†]

Organocyclopolyarsane (RAs)_n mit n=4, 5 und 6 sind bekannt^[1], ihre Struktur wurde an einigen Beispielen röntgenographisch bestimmt^[2]. Als erste Verbindung dieses Typs mit dreigliedrigem As-Ring – der als Strukturelement auch im As₄-Molekül und dessen Derivaten^[3] enthalten ist – konnte 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (1) synthetisiert werden^[4]. Wir haben jetzt für (1) ein ergiebigeres Darstellungsverfahren gefunden und seine Kristall- und Molekülstruktur untersucht.

Die farblosen monoklinen Kristalle von (1) [Raumgruppe C2/m; Elementarzelle mit a=1101.5(6), b=907.2(5), c=829.6(5) pm, β=104.9(6)°, Z=4] weisen eine verzerrte kubisch dichteste Packung von CH₃C(CH₂As)₃-Molekülen auf.

[*] Prof. Dr. J. Ellermann, Prof. Dr. G. Thiele, Dipl.-Chem. G. Zoubek, Dipl.-Chem. H. A. Lindner
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Beiträge zur Chemie polyfunktioneller Liganden, 42. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG, Frankfurt am Main, unterstützt. – 41. Mitteilung: J. Ellermann, N. Geheeb, G. Zoubek, G. Thiele, Z. Naturforsch. B 32, 1271 (1977).