

- Staab, C. P. Herz, *Angew. Chem.* 89 (1977) 839; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 799.
 [3] Y. Okamoto, K. Hatada, *J. Liq. Chromatogr.* 9 (1986) 369.
 [4] Vgl. V. Buß, M. Klein, *Chem. Ber.* 121 (1988) 89. Wir danken Prof. Dr. V. Buß und Prof. Dr. G. Snatzke für fruchtbare Diskussionen.
 [5] F. Vögtle, J. Struck, H. Puff, P. Woller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1248.
 [6] a) Y. Okamoto, K. Hatada, *Chem. Lett.* 1986, 1237; b) *J. Chromatogr.* 363 (1986) 173.
 [7] a) K. Nakanishi, N. H. Park, R. Takeda, J. T. Vazquez, W. T. Wiesler in W. Bartmann, K. B. Sharpless (Hrsg.): *Stereochemistry of Organic and Bioorganic Transformations. Workshop Conference Hoechst*, Vol. 17, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986; b) N. Harada, K. Nakanishi: *Circular Dichroic Spectroscopy, Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*, University Press, Oxford 1983.
 [8] G. Snatzke, *Angew. Chem.* 91 (1979) 380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 363.
 [9] a) F. Vögtle, *Chem. Ztg.* 1972, 396; b) L. Rossa, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* 113 (1983) 1.
 [10] a) V. Boekelheide, I. D. Reingold, M. Tuttle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 406; b) J. Bruhin, W. Kneubühler, W. Jenny, *Chimia* 27 (1973) 277.
 [11] H. Förster, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 89 (1977) 443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 429.
 [12] Hersteller Normag, Otto Fritz GmbH, 6238 Hofheim/Taunus.
 [13] Die Verbindungen 1-5 sind durch ¹H-NMR-Spektren, Massenspektren (Hochauflösung) und Elementaranalyse gesichert.
 [14] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52919, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Modifizierte Cyclodextrine – neue, hohenantioselektive Trennphasen für die Gaschromatographie**

Von Wilfried A. König*, Sabine Lutz und Gerhard Wenz

Die Kapillar-Gaschromatographie an chiralen Trennphasen^[1] wird immer häufiger bei der Ermittlung der Konfiguration von Naturstoffen, bei der Überprüfung der Enantiomerenreinheit chiraler Pharmaka und zur Bestimmung von Enantiomerenüberschüssen asymmetrischer Synthesen oder enzymatischer Transformationen eingesetzt, seit geeignete Säulen mit temperaturstabilen Phasen kommerziell erhältlich sind^[2] und neue Derivatisierungsmethoden^[3] die Trennung einer großen Anzahl von Stoffen ermöglichen.

In den meisten Fällen kann „chirales Erkennen“ auf durch Wasserstoffbrücken-Bindungen hervorgerufene diastereomere Assoziate zwischen chiralem Substrat und chiraler Trennphase zurückgeführt werden^[4]. Trennbar sind daher, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nur Derivate, die zu derartigen Wechselwirkungen befähigt sind (Amide, Carbamate, Oxime, einige Alkohole).

Von Cyclodextrinen, die in der Flüssigchromatographie als chirale Träger eingesetzt werden^[5], ist bekannt, daß bei der Trennung von Enantiomeren an ihnen Inclusionseffekte eine wichtige Rolle spielen. Eine Trennung wird erreicht, wenn sich die Enantiomere unterschiedlich gut in den Hohlraum des makrocyclischen Cyclodextrinmoleküls einlagern. Daß dieser Typus einer intermolekularen Wechselwirkung auch für gaschromatographische Enantiome-

rentrennungen geeignet ist, wurde kürzlich von Sybilska et al. gezeigt^[6].

Freie Cyclodextrine eignen sich aufgrund ihres hohen Schmelzpunkts jedoch nur bedingt als stationäre Phasen für die Gaschromatographie. Es war daher naheliegend, durch Einführung hydrophober Reste eine Erniedrigung des Schmelzpunkts und eine Erhöhung der thermischen Stabilität anzustreben. Dies wurde sowohl durch vollständige Alkylierung als auch durch partielle Alkylierung und Acylierung der Hydroxyfunktionen der Cyclodextrine erreicht^[7].

Es zeigte sich, daß z. B. per-n-pentyliertes α -Cyclodextrin (Phase I) sowie das an den Hydroxygruppen in Stellung 2 und 6 pentylierte und in Stellung 3 acetylierte β -Cyclodextrin (Phase II) eine ausgeprägte Selektivität gegenüber Enantiomeren aufweisen. Besonders hohe Trennfaktoren erhält man für die Enantiomere von trifluoracetylierten Kohlenhydraten, Methylglycosiden und den beim

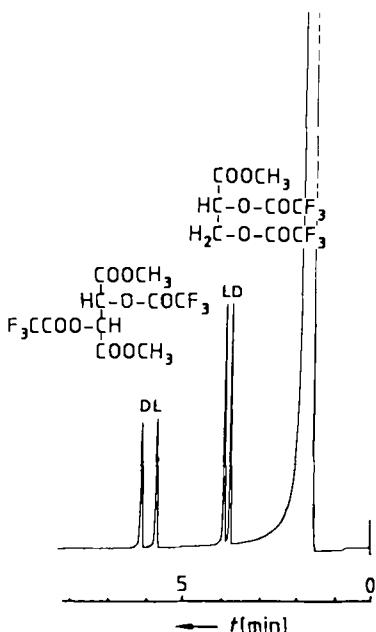


Abb. 1. Enantiomerentrennung von Glycerinsäure und von Weinsäure nach Veresterung mit Methanol und Trifluoracetylierung. 40m-Glas-Kapillare mit perpentyliertem α -Cyclodextrin. Säulentemperatur 90°C; Trägergas: 1 bar H₂.

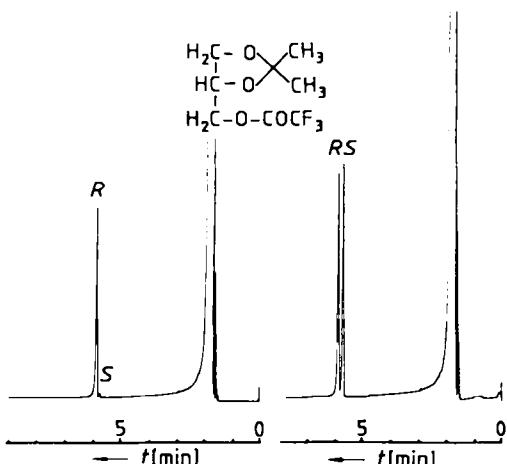


Abb. 2. Rechts: Enantiomerentrennung von 1,2-Isopropylidenglycerin nach Trifluoracetylierung. Links: Überprüfung der Enantiomerenreinheit einer aus D-Mannit hergestellten Probe. 40m-Glas-Kapillare mit perpentyliertem α -Cyclodextrin. Säulentemperatur 70°C; Trägergas: 1 bar H₂.

[*] Prof. Dr. W. A. König, Dipl.-Chem. S. Lutz
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Dr. G. Wenz
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Jakob-Welder-Weg 11, D-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsprojekts „Polysaccharidforschung“, Projekt-Nr. 0319134A, vom Bundesminister für Forschung und Technologie gefördert.

reduktiven Abbau von Polysacchariden^[8] anfallenden 1,5-Anhydroalditolen^[9]. Darüber hinaus werden Derivate vieler anderer chiraler Moleküle, darunter wichtiger Bausteine für Naturstoffsynthesen, z. B. Hydroxsäuren (Abb. 1), Polyole, Triole, vicinale Diole, Alkohole (Abb. 2), Aminoalkohole, Amine und Aminosäuren, getrennt. Die Trennfaktoren für trifluoracetylierte α -chirale Amine mit Werten zwischen 1.2 und 1.3 sind bei Retentionszeiten von wenigen Minuten an Phase II außergewöhnlich hoch. Eine Übersicht über die Trennergebnisse gibt Tabelle 1.

Tabelle 1. Trennfaktoren (α) für eine Auswahl gaschromatographischer Enantiomerentrennungen an modifizierten Cyclodextrinen.

Verbindung (Trifluoracetyl derivat)	α -Wert	zuerst eluiertes Enantiomer	Phase [a]	Säulen- temp. [°C]
Glycerinaldehyd	1.021	D	I	72
Erythrose	1.033	D	I	80
α -Ribopyranose	1.064	D	I	115
β -Ribopyranose	1.150	L	I	115
α -Glucopyranose	1.117	L	I	115
β -Glucopyranose	1.166	L	I	115
α -Methylgalactopyranosid	1.070	D	I	110
β -Methylgalactopyranosid	1.106	D	I	110
1,5-Anhydrogalactit	1.080	D	I	120
Arabin	1.111	D	I	110
Sorbit	1.033	L	I	110
Milchsäuremethylester	1.151	D	I	55
2-Hydroxybuttersäuremethylester	1.048	?	I	62
3-Hydroxybuttersäuremethylester	1.034	?	I	62
Weinsäuredimethylester	1.071	L	I	90
Galactonsäuremethylester	1.087	D	I	100
Isopropylenglycerin	1.034	S	I	70
1-Phenylethanol	1.028	R	I	70
trans-Cyclohexan-1,2-diol	1.037	?	I	90
Phenylglycol	1.023	S	I	100
1,2-Butandiol	1.021	?	I	45
1,2-Octandiol	1.063	?	I	90
1,2,4-Butantriol	1.028	S	I	70
1-Phenylethylamin	1.200	R	II	120
2-Pentylamin	1.250	R	II	90
2-Octylamin	1.279	?	II	90
2-Aminobutan-1-ol	1.049	R	I	80
Valinol	1.120	R	II	90
Threonin	1.074	D	I	95
Alanin	1.036	D	I	80
Phenylalanin	1.028	D	I	130

[a] 40m-Glas-Kapillare für Phase I; 11m-Glas-Kapillare für Phase II.

Da in allen Fällen die leichtflüchtigen, schnell und einfach herstellbaren *O*- oder *N*-trifluoracetylierten Derivate verwendet werden können, sind die meisten Trennungen mit sehr kurzen Retentionszeiten und bei niedrigen Temperaturen, also im Bereich besonders hoher Trenneffizienz der gaschromatographischen Säule, möglich.

Eine breitere Anwendung des als Trennphase für die Gaschromatographie beschriebenen permethylierten β -Cyclodextrins für die Enantiomerentrennung^[10, 11] scheiterte bisher am hohen Schmelzpunkt dieses Derivats ($> 155^\circ\text{C}$). Durch Mischen mit Polysiloxanen gelang es, permethyliertes β -Cyclodextrin auch bei Temperaturen unter 100°C zur Enantiomerentrennung einzusetzen^[12]. Besonders interessant sind bei den Cyclodextrinen ihre unterschiedlichen Ringgrößen und die vielen funktionellen Gruppen, was die Herstellung von Trennphasen, die für bestimmte Trennprobleme maßgeschneidert sind, ermöglichen sollte.

Eingegangen am 16. Februar 1988 [Z 2623]

CAS-Registry-Nummern:
3: 14551-48-3 / 4: 14551-50-7 / 5: 14551-51-8.

- [1] a) V. Schurig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 747; b) W. A. König: *The Practice of Enantiomer Separation by Capillary Gas Chromatography*, Hüthig, Heidelberg 1987.
- [2] „Fused-Silica“-Kapillaren mit den chiralen Phasen Chiralis-val® und XE-60-L-Valin-(S)- α -phenylethylamid sind bei Fa. Chrompack, Middelburg, Niederlande, erhältlich.
- [3] a) I. Benecke, W. A. König, *Angew. Chem.* 94 (1982) 709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 709; b) W. A. König, E. Steinbach, K. Ernst, *ibid.* 96 (1984) 516 bzw. 23 (1984) 527.
- [4] a) B. Feibusch, A. Balan, B. Altman, E. Gil-Av, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1979, 1230; b) B. Koppenhoefer, E. Bayer, *J. Chromatogr. Libr.* 32 (1985) 1.
- [5] D. W. Armstrong, T. J. Ward, R. D. Armstrong, T. E. Beesley, *Science (Washington)* 232 (1986) 1132, zit. Lit.
- [6] T. Kościelski, D. Sybińska, S. Belniak, J. Jurczak, *Chromatographia* 21 (1986) 413.
- [7] α -Cyclodextrin wurde in Dimethylsulfoxid mit dreifachem molarem Überschuß an *n*-Pentylbromid und NaOH umgesetzt (nach I. Ciucanu, F. Kerek, *Carbohydr. Res.* 131 (1984) 209). Dabei erhält man nahezu quantitativ die in Stellung 2 und 6 der Glucosebausteine pentylierten Cyclodextrine. Die Positionen 3 ließen sich in THF mit NaH/*n*-C₅H₁₁Br durch viertägiges Kochen unter Rückfluß pentylieren. Die in Position 3 acetylierten Cyclodextrine wurden aus den 2,6-dipentylierten Derivaten, Acetanhydrid/Triethylamin (je 3 Moläquivalenten) und 5 Mol-% 4-Dimethylaminopyridin durch 24 h Kochen unter Rückfluß hergestellt.
- [8] J. G. Jun, G. R. Gray, *Carbohydr. Res.* 163 (1987) 247.
- [9] W. A. König, P. Mischnick-Lübbecke, B. Brassat, S. Lutz, *Carbohydr. Res.*, im Druck.
- [10] Z. Juvancz, G. Alexander, J. Szeflili, *J. High Res. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 10 (1987) 105.
- [11] J. Szeflili, *Starch/Stärke* 39 (1987) 357.
- [12] V. Schurig, H.-P. Nowotny, *J. Chromatogr.* 441 (1988) 155.

μ -Hydroxo- und μ -Oxo-bis(μ -acetato)diruthenium-Komplexe mit schwachen intramolekularen Ru...Ru-Wechselwirkungen**

Von Peter Neubold, Karl Wieghardt*, Bernd Nuber und Johannes Weiss

Elektronenspektroskopische, magnetische und elektrochemische Eigenschaften von zweikernigen Übergangsmetallkomplexen mit dem Strukturelement [M₂^{III}(μ -O)(μ -CH₃CO₂)₂]²⁺ werden intensiv untersucht, weil vor allem die Komplexe des Eisens und Mangans als Modellkomplexe für einige Metalloproteine dienen, in denen die Metallzentren durch μ -Oxo- und μ -Hydroxo-bis(μ -carboxylato)-Brücken zusammengehalten werden^[1-2].

Kürzlich haben wir gezeigt, daß es im Falle analoger Molybdän(III)-Komplexe zur Bildung einer Mo=Mo-Bindung ($\sigma^2\pi^4$) kommt, wenn ein μ -Hydroxo-verbrückter Komplex unter Bildung von [Mo₂(μ -O)(μ -CH₃CO₂)₂]²⁺ deprotoniert wird^[3]. Der ebenfalls hergestellte gemischtvalerente Mo^{III}-Mo^{IV}-Komplex enthält eine schwächere Mo-Mo-Bindung der Ordnung 2.5 ($\sigma^2\pi^3$)^[3b]. Es erschien daher interessant, die entsprechende Chemie des Rutheniums zu untersuchen, da hier nur eine Ru^{III}-Ru^{III}-Einfachbindung zu erwarten war ($\sigma^2\pi^4\pi^4$) und die Oxidation zum Ru^{III}-Ru^{IV}-Komplex eine Erhöhung der Bindungsordnung auf 1.5 ($\sigma^2\pi^4\pi^3$) erwarten ließ.

Die Hydrolyse von LRuCl₃·H₂O (L = *N,N',N''*-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon) in NaOAc-haltiger wäßriger

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. P. Neubold
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum
Dr. B. Nuber, Prof. Dr. J. Weiss
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
Der Firma Degussa, Hanau, danken wir für eine großzügige Spende von RuCl₃·H₂O.