

die Aufeinanderfolge von Bingel-Reaktion und Retro-Bingel-Reaktion die Verwendung des Cyclopropanringes als eine neue Schutzgruppe für Fullerene, die in Anwesenheit anderer Addenden entfernenbar sein sollte. Hiermit stehen nun selektive Umkehrreaktionen sowohl für die Cyclopropanierung als auch für die Diels-Alder-Addition^[7c, 23] zur Verfügung. Daher sollte unsere Spacer-kontrollierte Fernfunktionalisierung,^[2c, d] mit der sich sowohl Cyclopropan- als auch Cyclohexenringe an Fullerene anknüpfen lassen, in Zukunft zu einer bislang unbekannten Vielfalt von Mehrfachaddukten führen, die durch andere Methoden nicht zugänglich sind.

Experimentelles

Das C₆₀-Monoaddukt **1** (11 mg, 12.5 µmol) und Bu₄NPF₆ (0.8 g) als Elektrolyt wurden in eine von uns hergestellte elektrochemische Zelle (für eine vollständige Beschreibung siehe Lit. [12b]) gegeben. Die Zelle wurde entgast und evakuiert (10⁻⁶ Torr), das über CaH₂ gelagerte Lösungsmittel CH₂Cl₂ (17 mL) wurde ebenfalls entgast und anschließend direkt über die Gasphase (10⁻⁶ Torr) in die Zelle eingebracht. PSE bei 293 K mit einer Pt-Netz-Arbeits-elektrode (100 mesh, 6.5 cm²) bei -1.55 V (gegen eine Ag-Draht-Pseudo-Referenzelektrode, die von der Lösung durch eine Spitze aus Vycor getrennt ist) während 30 min und anschließende Rückoxidation der Lösung während 30 min bei 0 V (gegen Ag) lieferten nach Chromatographie mit Toluol über eine kurze Kieselgelsäule reines C₆₀ (7.4 mg, 82 %).

Eingegangen am 18. Februar 1998 [Z11492]

Stichwörter: Cyclovoltammetrie • Elektrochemie • Enantiomerentrennung • Fullerene • Retro-Bingel-Reaktion

- [1] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957–1959.
- [2] a) A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 453–455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437–438; b) I. Lamparth, G. Schick, A. Hirsch, *Liebigs Ann.* **1997**, 253–258; c) F. Diederich, C. Thilgen, *Science* **1996**, *271*, 317–323; d) L. Isaacs, F. Diederich, R. F. Haldimann, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *2*, 317–342.
- [3] C. Thilgen, A. Herrmann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2362–2374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2268–2280.
- [4] a) C. Bingel, vorgestellt auf der Konferenz *New Perspectives in Fullerene Chemistry and Physics*, Rom, **1994**; b) J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Cardullo, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2242–2244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2101–2103.
- [5] X. Champs, A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 1595–1596.
- [6] Für einen Hinweis, daß der Bingel-Addend eventuell bei hohen Temperaturen entfernt werden kann, siehe: A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H. R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9385–9386.
- [7] a) D. M. Guldi, H. Hungerbühler, K.-D. Asmus, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9380–9385; b) C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Isaacs, H. L. Anderson, R. Faust, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1334–1344; c) F. Cardullo, P. Seiler, L. Isaacs, J.-F. Nierengarten, R. F. Haldimann, F. Diederich, T. Mordasini-Denti, W. Thiel, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 343–371.
- [8] M. Keshavarz-K., B. Knight, R. C. Haddon, F. Wudl, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5149–5159.
- [9] Zur Ringöffnung von Cyclopropanen durch elektrochemische Reduktion siehe: J. Y. Becker in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group, Part 2* (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, S. 915–958.
- [10] R. Kessinger, M. Gómez-López, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Echegoyen, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [11] Zum Verlust von Fulleren-Addenden (H, Cl, Pt, Pd) während der elektrochemischen Reduktion unter CV-Bedingungen siehe: a) P. L. Boudas, F. D'Souza, C. C. Henderson, P. A. Cahill, M. Thomas Jones, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13435–13437; b) T. F. Guarr, M. S. Meier, V. K. Vance, M. Clayton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9862–9863; c) F. N. Tebbe, J. Y. Becker, D. B. Chase, L. E. Firment, E. R. Holler, B. S. Malone, P. J. Krusic, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9900–9901; d) S. A. Lerke, D. H. Evans, P. J. Fagan, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *383*, 127–132; e) S. A. Lerke, B. A. Parkinson, D. H. Evans, P. J. Fagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7807–7813; f) H. Nagashima, M. Nakazawa, T. Furukawa, K. Itoh, *Chem. Lett.* **1996**, 405–406.
- [12] Zur elektrochemischen Synthese von Fullerenaddukten siehe: a) C. Caron, R. Subramanian, F. D'Souza, J. Kim, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8505–8506; b) P. L. Boudas, Y. Zuo, L. Echegoyen, *Chem. Commun.* **1996**, 1547–1548.
- [13] R. Ettl, I. Chao, F. Diederich, R. L. Whetten, *Nature* **1991**, *353*, 149–153.
- [14] a) J. M. Hawkins, A. Meyer, *Science* **1993**, *260*, 1918–1920; b) J. M. Hawkins, M. Nambu, A. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7642–7645.
- [15] Alle PSEs wurden in einer von uns hergestellten elektrochemischen Zelle (für eine vollständige Beschreibung siehe Lit. [12b]) ausgeführt. Sämtliche elektrochemischen Experimente wurden unter Verwendung eines Potentiostaten/Galvanostaten (EG&G Princeton Applied Research, Modell 263 A) durchgeführt.
- [16] J.-F. Nierengarten, T. Habicher, R. Kessinger, F. Cardullo, F. Diederich, V. Gramlich, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2238–2276.
- [17] a) A. Herrmann, M. Rüttimann, C. Thilgen, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1673–1704; b) C. Bingel, H. Schiffer, *Liebigs Ann.* **1995**, 1551–1553.
- [18] A. Herrmann, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1741–1756.
- [19] CD-Spektrum von enantiomerenreinem C₇₆ ($c = 3.8 \times 10^{-5}$ in Toluol);^[14a] λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [m⁻¹cm⁻¹]): 315 (–11.7), 330 (+8.9), 354 (–4.2), 394 (+29.4), 405 (+31.6), 460 (+12.6), 541 (–11.1), 573 (–18.2), 639 (+2.5).
- [20] Präparative HPLC: Säule: Regis Buckyclutcher I Trident-Tri-DNP (10 mm), 500 × 21.1 mm; mobile Phase: *n*-Hexan/Toluol 60/40; Durchflußrate 8 mL min⁻¹.
- [21] Die chiroptischen Eigenschaften von funktionalisierten chiralen Fullerenen und von Fullerenderivaten mit einem inhärent chiralen Additionsmuster werden hauptsächlich von der Chiralität des Kohlenstoffgrundgerüsts und nicht von der Chiralität der Addenden bestimmt.^[17a, 18]
- [22] Wir bestimmten die Konzentrationen der Lösungen der Enantiomere anhand ihrer bekannten UV/Vis-Absorptionen: a) Lit. [13]; b) A. Herrmann, Dissertation, ETH Zürich, **1997**.
- [23] a) Y.-Z. An, G. A. Ellis, A. L. Viado, Y. Rubin, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6353–6361; b) F. Cardullo, L. Isaacs, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, *Chem. Commun.* **1996**, 797–799.

Enantiomerenanreicherung von stereolabilen chiralen Spiroverbindungen durch dynamische HPLC an chiralen stationären Phasen**

Klaus Lorenz, Eiji Yashima und Yoshio Okamoto*

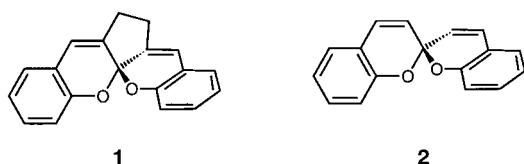
Die chromatographische Enantiomerentrennung an chiralen stationären Phasen (CSPs)^[1–5] hat sich dank der jüngsten Fortschritte bei der Entwicklung von CSPs mit hoher Enantiomerenerkennungsfähigkeit zu einer sehr nützlichen Methode für die Analyse von chiralen Verbindungen und die präparative Trennung von Enantiomeren entwickelt. Darüber

[*] Prof. Y. Okamoto, Dr. K. Lorenz, Dr. E. Yashima
Department of Applied Chemistry
Graduate School of Engineering
Nagoya University
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464–8603 (Japan)
Fax: (+81) 52-789-3188
E-mail: okamoto@apchem.nagoya-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde von der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft (JSPS) unterstützt. K. L. dankt der EU und der JSPS für ein gemeinsames Postdoktorandenstipendium.

hinaus hat sich die kürzlich entwickelte dynamische Hochleistungs-Flüssigchromatographie (DHPLC) als wertvolles Instrument für die Untersuchung von dynamischen Prozessen bei ineinander umwandelbaren Enantiomeren erwiesen;^[6–11] kinetische Daten und Barrieren für die Enantiomerenumwandlung stereolabiler Verbindungen können durch DHPLC an chiralen stationären Phasen anhand von temperaturabhängigen Plateaus und Peakformen ermittelt werden. Wir konzentrieren uns hier auf den Einfluß der CSPs auf das Gleichgewicht zwischen den Enantiomeren, der dazu führt, daß aus racemischen nichtracemische Mischungen erhalten werden können. Bei ineinander überführbaren Enantiomeren ist mit CSPs die Verknüpfung von Trennung und Verschiebung des Gleichgewichts in einem Schritt möglich. Durch den Einsatz einfacher neuer Chromatographiemethoden können wir prinzipiell mit einer konventionellen HPLC-Ausrüstung aus einem Racemat eine enantiomerenreine Verbindung in 100 % Ausbeute erhalten.

Als Modellverbindungen untersuchten wir die beiden racemischen Spiroverbindungen **1** und **2**. Bei beiden Verbindungen erfolgt die Enantiomerenumwandlung thermisch



und photochemisch über eine electrocyclic [1,6]-Ringöffnung der C-O-Bindung neben dem Spirozentrum und anschließenden Ringschluß.^[12] Abbildung 1a zeigt ein typisches

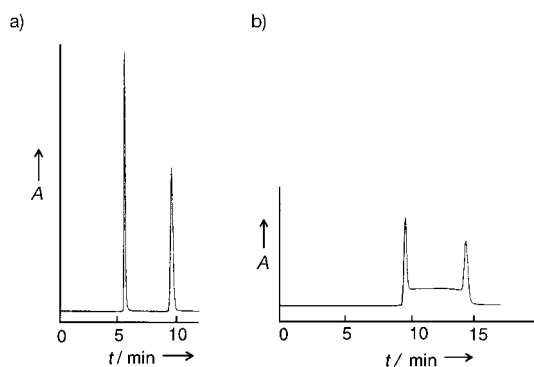
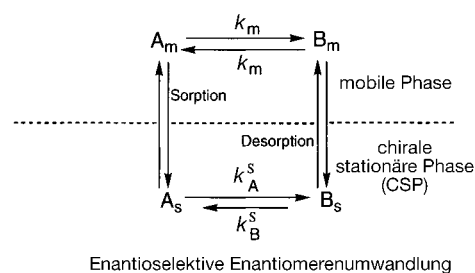


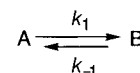
Abb. 1. Chromatogramme der Enantiomerentrennung der Spiroverbindung **1** an Chiralcel OD mit Hexan/2-Propanol (9/1) bei a) 20 °C und b) 50 °C. Die Durchflußgeschwindigkeit beträgt 1.0 bzw. 0.25 mL min⁻¹.

HPL-Chromatogramm für die Enantiomerentrennung von **1** an der CSP Chiralcel OD.^[13] **1** kann bei 20 °C vollständig ohne jegliche Enantiomerenumwandlung aufgetrennt werden. Bei höheren Temperaturen (ca. 50 °C) führte der in Schema 1 (DHPLC an chiraler stationärer Phase)^[14, 15] beschriebene Enantiomerenumwandlungsprozeß jedoch zu plateauartigen Elutionsprofilen^[16] (Abb. 1b). In dem heterogenen System (CSP/mobile Phase) sollte das adsorbierte Enantiomer mit der höheren Retentionszeit (B) angereichert werden, während der Eluent unter Gleichgewichtsbedingungen ein racemisches Gemisch enthalten kann.



Enantioselektive Enantiomerenumwandlung

Gesamtprozeß:



Schema 1. Prozesse während der DHPLC. Vertikal: Sorption/Desorption des Enantiomers A (zuerst eluiert) und B (als zweites eluiert); horizontal: Enantiomerenumwandlung in der mobilen Phase und enantioselektive Enantiomerenumwandlung^[15] der adsorbierten Spezies mit der entsprechenden Geschwindigkeitskonstante. Die Indizes m und s bezeichnen das Enantiomer in der mobilen Phase bzw. das sorbierte Enantiomer; die Geschwindigkeitskonstanten des „Gesamtprozesses“, k_1 und k_{-1} , beschreiben die enantioselektive Enantiomerenumwandlung in der mobilen Phase.

Nach den Differentialgleichungen für die Kinetik der Enantiomerenumwandlung während der DHPLC sind bei der Elution unter üblichen Bedingungen (konstante Temperatur und konstanter Fluß) nur racemische Proben zu erwarten. Trotzdem reichert sich das als zweites eluierte Enantiomer während der Zeit an, in der sich beide Enantiomere auf der Säule befinden; die Entfernung des zuerst eluierten Enantiomers durch Elution stört jedoch das Gleichgewicht, und es findet eine schnelle Rückreaktion in Richtung des zuerst eluierten Enantiomers statt. Schließlich erhält man die racemische Verbindung.

Um die Rückreaktion zu unterdrücken, sollte das Zeitintervall nach der Elution des ersten Enantiomers bis zur Elution des zweiten ($t_B - t_A$) gegenüber t_A so klein wie möglich gehalten werden. Daher wurden die Experimente folgendermaßen durchgeführt:^[17–19] Nach der Injektion der racemischen Lösung in die HPLC-Apparatur wurde der Chromatographiefluß (1.5 mL min⁻¹) nach 2 min für die Äquilibration an der CSP unterbrochen. Nach einer angemessenen Zeit (1–6 h) wurde die Chromatographie fortgeführt, und man erhielt Chromatogramme mit einem Überschuß an dem zweiten eluierten Enantiomer. Die Chromatogramme enthalten im allgemeinen zwei Peaks für die Enantiomere, aber im Falle von hohen α -Werten treten vier Peaks auf (Abb. 2; $\alpha = \frac{t_B - t_0}{t_A - t_0} = 2.29$). Die Peaks A und A' sowie B und B' stammen von schon während der anfänglichen Teiltrennung getrennten Enantiomeren. Die Chromatogramme vor Erreichen des vollständigen Gleichgewichts (Abb. 2a, b) und beim Gleichgewicht (Abb. 2c) lassen erkennen, daß der dritte Peak (B) aus dem ersten (A) und der zweite Peak (A') aus dem letzten (B') während der Enantiomerenumwandlung hervorgegangen ist. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} können aus diesen Daten berechnet werden (siehe unten).

Die Gleichungen (1–3) wurden aufgestellt, um eine quantitative Beziehung zwischen den Retentionsfaktoren

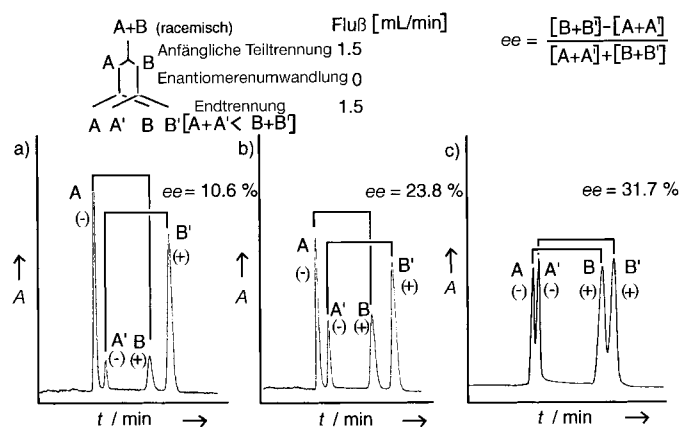


Abb. 2. Chromatogramme der Verbindung **1** auf Chiralcel OD mit Hexan/2-Propanol (99/1) als Eluent bei 40 °C. Nach 2 min wurde der Fluß zur Gleichgewichtseinstellung auf der CSP unterbrochen. Die Äquilibrierungszeit betrug 16 min (a), 57 min (b) bzw. 6 h (c). Dann wurde die Chromatographie fortgeführt.

(k') und den Gleichgewichtskonzentrationen c_A^{eq} sowie c_B^{eq} auf der CSP abzuleiten. c_A^{eq} und c_B^{eq} sind definiert als Gesamt-

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_B^{\text{eq}}}{c_A^{\text{eq}}} \quad (1)$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{1 + k'_B}{1 + k'_A} \quad (2)$$

$$\frac{c_B^{\text{eq}}}{c_A^{\text{eq}}} = \frac{1 + k'_B}{1 + k'_A} \quad (3)$$

gleichgewichtskonstanten von A ($A + A'$) bzw. B ($B + B'$) auf der CSP. Um Gleichung (3) als Kombination von Gleichung (1) und (2)^[20] experimentell zu überprüfen, wurden die racemischen Spiroverbindungen **1** und **2** auf verschiedenen CSPs unter den oben beschriebenen Bedingungen äquilibriert (Tabelle 1). Zur Bestimmung der Retentionsfak-

Tabelle 1. DHPLC der Spiroverbindungen **1** und **2**.^[a]

Nr.	Vbdg.	CSP	Eluent	T [°C]	t [min]	k'_A	k'_B	$\frac{1 + k'_B}{1 + k'_A}$	$\frac{c_B^{\text{eq}}}{c_A^{\text{eq}}}$
1	1	A	Hexan/ <i>i</i> PrOH (99/1)	40	360	2.55	5.85	1.93	1.93
2	1	A	Hexan/EtOH (99/1)	32	210	1.36	3.09	1.73	1.80
3	2	B	Hexan/ <i>i</i> PrOH (99/1)	45	165	1.66	3.38	1.65	1.62
4	1	A	Hexan/ <i>i</i> PrOH (9/1)	40	200	0.78	1.61	1.47	1.50
5	2	A	Hexan/ <i>i</i> PrOH (99/1)	45	167	3.08	4.31	1.30	1.30
6	2	C	Hexan/ <i>i</i> PrOH (99/1)	45	155	1.00	1.55	1.29	1.22
7	1	B	Hexan/ <i>i</i> PrOH (99/1)	32	150	3.13	4.25	1.27	1.22
8	2	A	Hexan/EtOH (99/1)	40	170	1.55	2.09	1.20	1.15
9	2	A	Hexan/ <i>i</i> PrOH (9/1)	50	67	0.75	1.05	1.17	1.14

[a] t ist die Zeit für die Äquilibrierung auf der CSP; die Durchflußgeschwindigkeit nach der Äquilibrierung betrug 1.5 mL min⁻¹; A, B und C stehen für die folgenden CSPs: A: Cellulosetris(3,5-dimethylphenylcarbamate) (Chiralcel OD); B: Xylanbis(3,5-dimethylphenylcarbamate);^[21] C: Cellulosetris(3-fluor-5-methylphenylcarbamate).^[22]

toren war ein zusätzliches Experiment bei konstantem Fluß notwendig. Die graphische Auftragung in Abbildung 3 nach Gleichung (3) ergab eine Gerade, die gut mit der berechneten

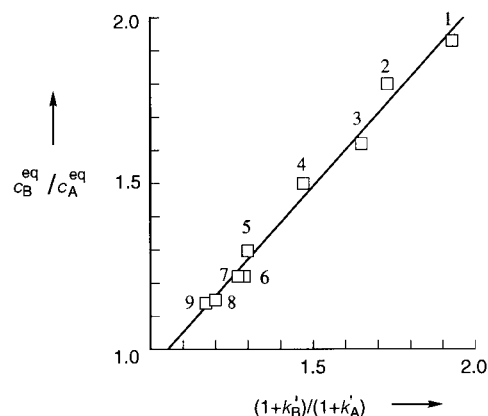
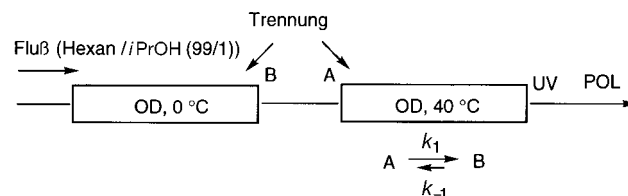


Abb. 3. Graphische Auftragung von $(1 + k'_B)/(1 + k'_A)$ gegen das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen $c_B^{\text{eq}}/c_A^{\text{eq}}$ [Gl. (3)], wie sie durch DHPLC an verschiedenen CSPs ermittelt wurden (Tabelle 1). Die Zahlen entsprechen den Nummern in Tabelle 1.

übereinstimmte. Abweichungen von den berechneten Werten sind auf Meßfehler bei der Bestimmung der Retentionsfaktoren und der Gleichgewichtskonzentrationen zurückzuführen.

Um den Enantiomerenüberschuß der nach der DHPLC erhaltenen Spiroverbindungen zu erhöhen, wurde nur ein Enantiomer selektiv äquilibriert. Dazu wurden zwei CSPs eingesetzt, wie in Schema 2 dargestellt. Der Grundgedanke ist



Schema 2. Zweisäulensystem für die selektive Enantiomerenumwandlung eines Enantiomers. Links: B äquilibriert nicht bei 0 °C. Rechts: Äquilibrierung des zuerst eluierten A (40 °C).

dabei, daß an der zweiten CSP bei relativ hoher Temperatur die Enantiomerenumwandlung stattfindet, während an der ersten CSP bei relativ niedriger Temperatur die thermische Umwandlung unterdrückt wird.

Nach dem Übergang des zuerst eluierten Enantiomers A aus der ersten Säule (0 °C) in die zweite Säule (40 °C) wurde der Chromatographiefluß angehalten; innerhalb von 2 h erfolgte dann die enantioselektive Enantiomerenumwandlung.^[15] Bei der Elution traten erwartungsgemäß drei Peaks im Chromatogramm auf (Abb. 4). Der erste Peak kann A (ca. 20 Mol-%) und der zweite B (ca. 30 Mol-%) zugeordnet werden. Der B-Peak stammt von A durch Enantiomerenumwandlung auf der zweiten CSP. Das Gleichgewicht zwischen A und B war nach 2 h noch nicht vollständig erreicht. Der letzte Peak ist nicht umgewandeltes B (50 Mol-%). Als Ergebnis stieg der Enantiomerenüberschuß von 31 % (nor-

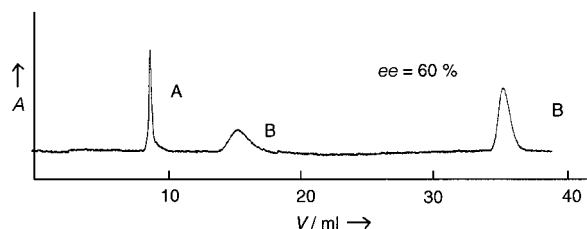


Abb. 4. Chromatogramm der Spiroverbindung **1** bei selektiver Enantiomerenumwandlung an den CSPs. Für Einzelheiten siehe Schema 2.

males Gleichgewicht) auf ungefähr 60 % im Fall der selektiven Enantiomerenumwandlung von A. Wenn das endgültige Gleichgewicht zwischen A und B erreicht worden wäre, wäre der Enantiomerenüberschuß noch größer gewesen (68 %). Mehrere Kreisläufe der enantioselektiven Äquilibrierung von einem Enantiomer, z. B. durch Wiedereinsetzen des unerwünschten Enantiomers in einem chromatographischen Recyclingsystem (erneute Injektion) und Auffangen des erwünschten Enantiomers, würden zu einem enantiomerenreinen Produkt führen.

Die Kinetik für die Enantiomerenumwandlung an der CSP kann experimentell wie für das thermodynamische Gleichgewicht (Abb. 2) abgeschätzt werden. Der einzige Unterschied ist, daß das Zeitintervall für die Enantiomerenumwandlung kürzer und variabel war. Die graphische Auftragung gemäß Gleichung (4) und (5) ergab Geraden, und die

$$-\ln\left(1 - \frac{B_{(t)}(2 + k'_A + k'_B)}{(A_{(t)} + B_{(t)})(1 + k'_B)}\right) = (k_1 + k_{-1})(t - t_0) \quad (A \rightarrow B) \quad (4)$$

$$-\ln\left(1 - \frac{A_{(t)}(2 + k'_A + k'_B)}{(A_{(t)} + B_{(t)})(1 + k'_A)}\right) = (k_1 + k_{-1})(t - t_0) \quad (B' \rightarrow A') \quad (5)$$

Summe der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} wurde bei beiden Graphen zu $3.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ für **1** an Chiralcel OD als CSP bestimmt, mit Hexan/2-Propanol (99/1) als Eluent bei 40 °C. Nach Gleichung 6 wurden k_1 und k_{-1} schließlich zu 2.2×10^{-4} bzw. $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ berechnet.

$$k_1/k_{-1} = (1 + k'_B)/(1 + k'_A) \quad (6)$$

Die in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen konnten thermisch leicht ineinander umgewandelt werden und sind daher als Modellverbindungen interessant. Eine attraktive Perspektive wäre der Ersatz der CSPs bei höherer Temperatur durch saure oder basische Katalysatoren wie Ionenaustauscher, weil so weitere stereolabile Verbindungen untersucht werden könnten, z. B. Carbonylverbindungen mit einem in α -Position H-substituierten stereogenen Kohlenstoffatom.

Die chromatographischen Verfahren lassen sich mit dem Begriff „Enantiomerenanreicherung in der HPLC“ zusammenfassen: eine neue Methode, um aus einem racemischen Gemisch, deren Komponenten ineinander umgewandelt werden können, unter Enantiomerentrennung ein Enantiomer im Überschuß zu erhalten. Besonders in Fällen, bei denen nur ein Enantiomer von Interesse ist, kann dies einen neuen Zugang zu enantiomerenreinen Verbindungen eröffnen.

Experimentelles

Die Spiroverbindungen **1** und **2** wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.^[23, 24] Für die chromatographischen Experimente wurden fol-

gende Geräte eingesetzt: Pumpe JASCO PU 986; Entgaser JASCO DC-980-50; UV-Detektor JASCO MD-910 und Multi-Wellenlängendetektor JASCO 875-UV; polarimetrische Detektoren JASCO OR990 und JASCO Shodex OR1.

Eingegangen am 2. Februar 1998 [Z11421]

Stichwörter: Chirale stationäre Phasen • Enantiomerentrennung • Flüssigchromatographie • Molekulare Erkennung

- [1] a) W. H. Pirkle, T. C. Pochapsky, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 347–362; b) Y. Okamoto, E. Yashima, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1072–1095; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1020–1043.
- [2] D. R. Taylor, K. Maher, *J. Chromatogr. Sci.* **1992**, 30, 67–85.
- [3] S. G. Allenmark, *Chromatographic Enantioseparation: Methods and Application*, Wiley, New York, **1988**.
- [4] *A Practical Approach to Chiral Separations by Liquid Chromatography* (Hrsg.: G. Subramanian), VCH, New York, **1994**.
- [5] *Chiral Separations. Applications and Technology* (Hrsg.: S. Ahuja), American Chemical Society, Washington, DC, **1997**.
- [6] W. H. Pirkle, P. G. Murray, *J. Chromatogr. A* **1996**, 719, 299–305.
- [7] T. Nishikawa, Y. Hayashi, S. Suzuki, H. Kubo, H. Ohtani, *J. Chromatogr. A* **1997**, 767, 93–100.
- [8] F. Gasparri, D. Misiti, M. Pierini, C. Villani, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 2069–2073.
- [9] B. Stephan, H. Zinner, F. Kastner, A. Mannschreck, *Chimia* **1990**, 44, 336–341.
- [10] K. Cabrera, M. Jung, M. Fluck, V. Schurig, *J. Chromatogr. A* **1996**, 731, 315–319.
- [11] R. J. Friary, M. Spangler, R. Osterman, L. Schulman, J. H. Schwerdt, *Chirality* **1996**, 8, 364–371.
- [12] A. Mannschreck, K. Lorenz, M. Schinabeck in *Organic Photochromic Compounds* (Hrsg.: J. Crano, R. Guglielmetti), Plenum, New York, im Druck.
- [13] E. Yashima, Y. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 3289–3307.
- [14] W. Bürkle, H. Karfunkel, V. Schurig, *J. Chromatogr.* **1984**, 288, 1–14.
- [15] V. Schurig in *Molecular Recognition* (Hrsg.: K. Jinno), Wiley, New York, **1997**, S. 371–418.
- [16] V. Schurig, W. Bürkle, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7573–7580.
- [17] K. Rossen, J. Sager, Y. Sun, *Chem. Commun.* **1998**, 115–116.
- [18] V. Schurig, A. Glausch, M. Fluck, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 2161–2164.
- [19] G. Weseloh, C. Wolf, W. A. König, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1771–1772; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1635–1636.
- [20] M. Jung, V. Schurig, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 529–534.
- [21] Y. Okamoto, J. Noguchi, E. Yashima, *React. Polym. Funct. Polym.* **1997**, im Druck.
- [22] B. Chankvetadze, L. Chankvetadze, S. Sidamonidze, E. Kasashima, E. Yashima, Y. Okamoto, *J. Chromatogr. A* **1997**, 787, 67–77.
- [23] P. T. Mora, T. Szeki, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 3009–3013.
- [24] W. Borsche, A. Geyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1912**, 390, 393–398.