

CHROM. 4418

BEWEIS EINER STEREOSPEZIFISCHEN CARBEN-REAKTION DURCH
DÜNNSCICHTCHROMATOGRAPHIEDIE 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.)

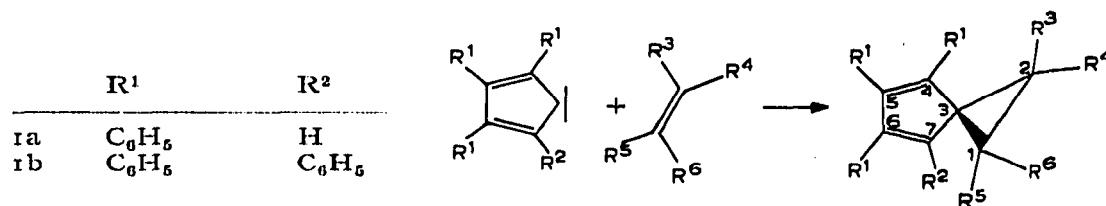
SUMMARY

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^{1,2} können im Singulett- oder Triplett-Zustand mit Olefinen³ (2) reagieren. Im ersten Falle bleibt die Stereochemie eines *cis*- (3) oder *trans*- (3) Olefins erhalten, im zweiten geht sie bei der Addition verloren³.

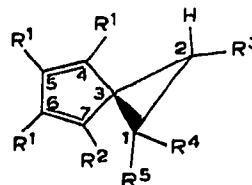


Die NMR-Spektroskopie* ergibt, dass bei Verwendung von *trans*-Olefinen ausschliesslich das entsprechende *trans*-spiro-Heptadien (4a bzw. 5a) und bei Verwendung der *cis*-Olefine ausschliesslich das *cis*-spiro-Heptadien (4b bzw. 5b) entstehen. Die NMR-Methode erlaubt jedoch nicht, eine Verunreinigung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

* Diese Multiplizitätsbestimmung ist nicht anwendbar, wenn die Rotation des Triplett-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 ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
4a	C ₆ H ₅	H	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃
4b	C ₆ H ₅	H	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H
5a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃
5b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H



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

Die uniformen wie die Gradient-Schichten wurden mit dem von STAHL⁴ entwickelten Streicher hergestellt.

Die Schichten für die Trennung der Verbindungen 4a und 4b wurden wie folgt hergestellt: (a) für die uniforme AgNO₃-haltige Sorptionsschicht wurden 45 g Kieselgel G (Merck) in 90 ml einer 3.5% wässrigen AgNO₃-Lösung suspendiert; (b) für die AgNO₃-haltige Gradientenschicht wurden je 22.5 g Kieselgel G (Merck) in 45 ml aqua dest. und in 45 ml einer 5% wässrigen AgNO₃-Lösung suspendiert. Die Schichten zur Trennung der Verbindungen 5a und 5b wurden aus einer Suspension von 45 g Kieselgel GF₂₅₄ (Merck) in 90 ml aqua dest. hergestellt. Die Schichtdicke betrug 375 μm; die Laufstrecke in normaler Trogkammer bei KS betrug 15 cm. Es wurde bei einer Temperatur von 23 ± 2° und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 ± 5% chromatographiert. Die Schichten wurden 30 min bei 110° aktiviert. Nachweis: Für die Ver-

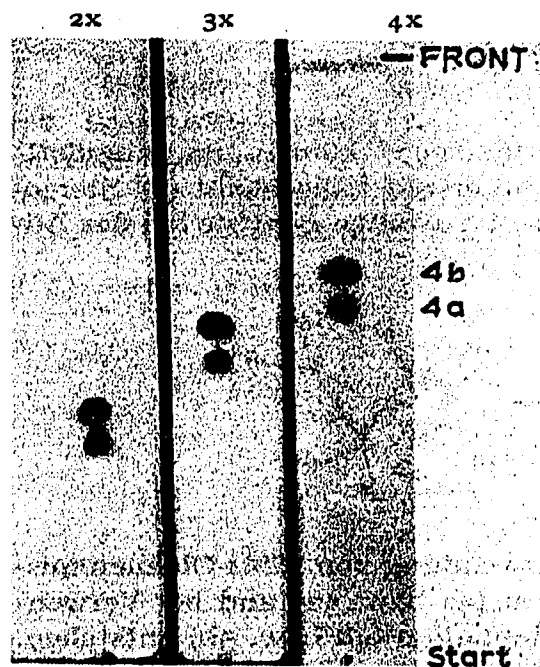


Fig. 1. Trennung der *cis*- (4a) und *trans*- (4b) 1-Methyl-2-isopropyl-4,5,6-triphenyl-spiro-2,4-heptadiene-(4,6) durch Zweifach- (2 ×), Dreifach- (3 ×) und Vierfach-Entwicklung (4 ×). Schicht: uniformes AgNO₃-haltiges Kieselgel G. AgNO₃-Gehalt: 5% (bezogen auf Kieselgel). Fließmittel: Cyclohexan-Dichlormethan (75 : 25). *hR_F*-Richtwerte bei Vierfach-Entwicklung: Verb. 4a, 64; Verb. 4b, 58. Nachweisgrenze: 0.6 μg.

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 AgNO₃-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 AgNO₃-haltigen Gradient-Schichten bei Chromatographie quer zum Gradienten ergaben, dass bei einem AgNO₃-Gehalt von 7% (bezogen auf Kieselgel) gute Trennungen erzielt werden. Höhere AgNO₃-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 AgNO₃-freien Schichten (Kieselgel GF₂₅₄, 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

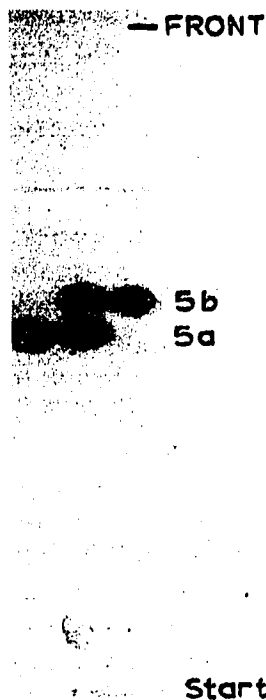


Fig. 2. Trennung der *cis*- (5a) und *trans*- (5b) 1-Methyl-2-isopropyl-4,5,6,7-tetraphenyl-2,4-heptadiene-(4,6) durch Vierfach-Entwicklung. Schicht: Kieselgel GF₂₅₄. Fließmittel: Cyclohexan-Dichlormethan (93 : 7). *R_F*-Richtwerte: Verb. 5a, 52; Verb. 5b, 58. Nachweisgrenze: 0.2 µg.

GF₂₅₄-Schichten ohne AgNO₃-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 Triplett⁶.

Darüber hinaus sind die Untersuchungen mit den stereoisomeren Verbindungen 4a und 4b insoweit interessant, weil sich diese nur auf AgNO₃-haltigen Kieselgel-Schichten trennen lassen. Stereoisomere Verbindungen sind nämlich auf nicht-impregnierten Schichten allgemein ohne weiteres trennbar, während AgNO₃-haltige vorwiegend zur Trennung von Verbindungen mit unterschiedlicher Anzahl von C=C-Doppelbindungen verwendet werden^{6,7}.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die dünnschichtchromatographische 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 AgNO₃-haltigen Schichten berichtet ist.