

## **Chromatographische Enantiomerentrennung, chiroptische Eigenschaften und absolute Chiralität von Pentacyclo[7.4.1.1<sup>2,7</sup>.0<sup>1,9</sup>.0<sup>2,7</sup>]pentadeca-3,5,10,12-tetraen-8-on, einem pentacyclischen Cyclopentanonderivat mit C<sub>2</sub>-Symmetrie**

### **Kurze Mitteilung**

**Axel Meyer<sup>a</sup>, Karl Schlögl<sup>a,\*</sup> und Harald Schwager<sup>b,\*\*</sup>**

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

<sup>b</sup> Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4300 Mülheim/Ruhr, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 3. Dezember 1986. Angenommen 19. Dezember 1986)

*Chromatographic Resolution, Chiroptical Properties and Absolute Chirality of Pentacyclo[7.4.1.1<sup>2,7</sup>.0<sup>1,9</sup>.0<sup>2,7</sup>]pentadeca-3,5,10,12-tetraene-8-one, a Pentacyclic Cyclopentanone Derivative with C<sub>2</sub>-Symmetry (Short Communication)*

The title compound **1** was resolved into enantiomers by medium-pressure liquid chromatography on microcrystalline triacetylcellulose in ethanol. After four cycles pure enantiomers were obtained ( $[\alpha]_D^{20}$  + and — 330°, resp., in ethanol) and their circular dichroism spectra recorded. From optical comparison with structurally related thujane derivatives and by applying the octant rule, for (—)-**1** the chirality (7*R*, 9*R*) was deduced.

(*Keywords: Triacetylcellulose, optical resolution on-; Circular dichroism; Optical comparison; Octant rule*)

Chirale Molekülstrukturen mit weitgehend starrem Gerüst sind nützliche Modelle für die stereochemische Forschung — vor allem im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen Struktur und chiroptischen Eigenschaften. Darunter sind vor allem planar-chirale Strukturen [1], chirale Metallocene [2] und auch Torsionsisomere [3] zu nennen, deren statische und dynamische Stereochemie von aktuellem Interesse ist.

---

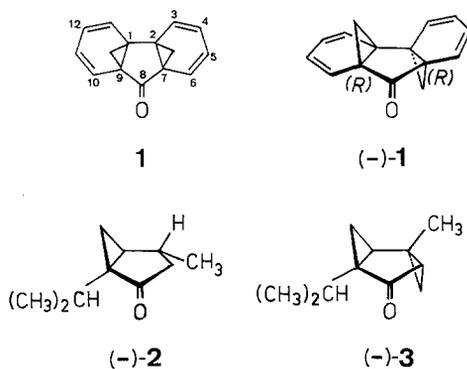
\*\* Derzeitige Adresse: Department of Chemistry, University of Berkeley, CA 94720, U.S.A.

Solche Untersuchungen erfordern effiziente Methoden zur Enantiomertrennung. In vielen Fällen hat sich dafür Mitteldruckchromatographie (MPLC) an mikrokristalliner Triacetylcellulose (TAC) [1, 3, 4] — besonders im Recycling-Verfahren [5] — im semipräparativen (und neuerdings auch im präparativen [6]) Maßstab ausgezeichnet bewährt.

Das im Titel genannte Cyclopentanonderivat **1** mit seiner bemerkenswerten pentacyclischen  $C_2$ -Struktur schien uns — vor allem auch im Zusammenhang mit stereochemischen Untersuchungen über Methano[10]anulene [7] — von Interesse. **1** war im Zuge der Darstellung eines Tetrakismethano[24]anulens über Ni-induzierte Cyclotetramerisierung von Cyclopropabenzol durch Carbonylierung der Ni-Zwischenstufe als kristalline Verbindung vom Schmp. 91 °C erhalten worden [8]. Versuche zur Racematspaltung von **1**, etwa durch Komplexierung an optisch aktiven Pt-Komplexen, blieben erfolglos [9].

Eine quantitative (Basislinien)-trennung der Enantiomeren gelang nun durch MPLC an TAC in Ethanol nach 4 Durchläufen (vgl. Abb. 1, in der auch die exper. Bedingungen angegeben sind).

Das rascher wandernde Enantiomere ist linksdrehend; Schmp. 81 °C.  $[\alpha]_D^{20}$  (Ethanol,  $c = 0.011$ ):  $-330 \pm 16^\circ$  (589 nm),  $-400 \pm 20^\circ$  (546 nm),  $-750 \pm 40^\circ$  (436 nm),  $-1500 \pm 60^\circ$  (365 nm).



Die 2. (rechtsdrehende) Fraktion (Abb. 1) zeigt — wie auch im CD-Spektrum — spiegelbildliches Verhalten. Diese erfolgreiche Enantiomertrennung ist auch ein Beweis für die *trans*-Anordnung der Methanobrücken in **1**, die allerdings bereits durch Röntgenstrukturanalyse gesichert war [8].

Das CD-Spektrum von (—)-**1** (in Ethanol) zeigt im Meßbereich drei Cottoneffekte bei 200, 243 und 282 nm (Abb. 2), wovon der längstwellige (negative) offensichtlich dem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des CO-Chromophors zuzuordnen ist und die Konfigurationszuordnung für **1** ermöglichte: Sie

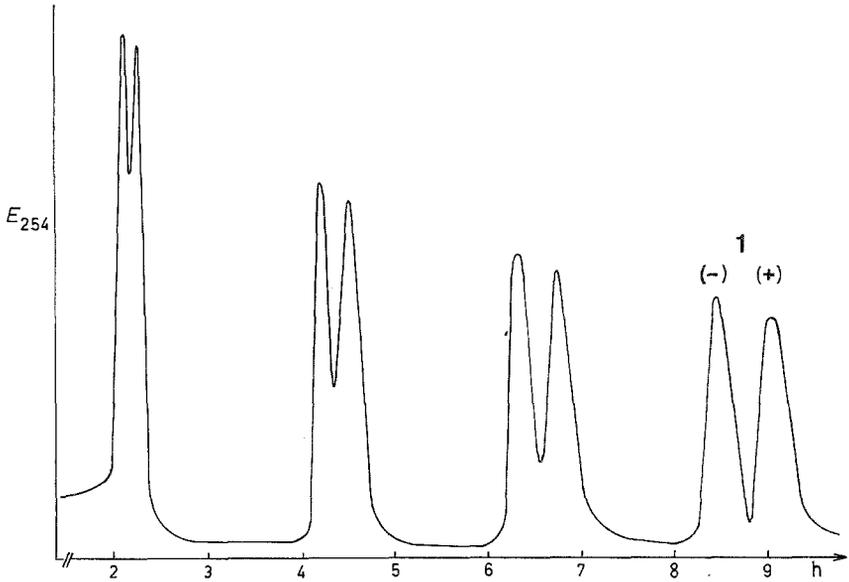


Abb. 1. Enantiomertrennung von **1** an Triacetylcellulose (Merck, 15–25  $\mu\text{m}$ ; Säule 2.5  $\times$  36 cm) in Ethanol (95%) bei 1.4 bar und 22 °C; Probenaufgabe 8 mg in 1.0 ml Ethanol; Fließgeschwindigkeit 105 ml/h. 4 Zyklen [5]

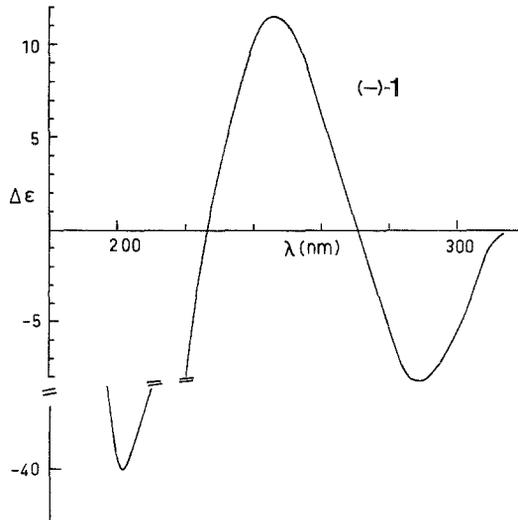


Abb. 2. Circulardichroismus von (→)-**1** (vgl. Abb. 1) in Ethanol (Dichrograph Mark III, Jobin-Yvon)

beruht auf einem Vergleich von **1** mit Monoterpenen der Thujanreihe [10], welche das Bicyclo[3.1.0]-Gerüst enthalten, und deren Chiralität durch chemische Korrelation gesichert ist [11]. Für (—)-Thujan-2-on (Dihydroumbellunon, **2**) und das aus (—)-Umbellunon erhaltene (—)-1-Isopropyl-3-methyl-tricyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]heptan-5-on (**3**) mit gesicherter *trans*-Anordnung der Dreiringe [12] ist die Konfiguration in den Formelbildern wiedergegeben. Beide Verbindungen (**2** und **3**) zeigen im ORD gleichfalls stark negative *Cottoneffekte* um 300 nm mit molaren Amplituden von ca. —70 (**2**) und —180 (**3**) [13].

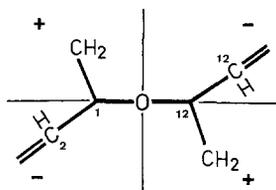


Abb. 3. Oktantenprojektion von (—)-**1**

Sowohl der direkte optische Vergleich von **1** einerseits mit **2** und vor allem **3** andererseits als auch die Anwendung der Oktantenregel auf das Keton **1** (unter dem Vorbehalt, daß ein Cyclopentanon vorliegt) mit den stark polarisierbaren „Vinyl“-resten in den *negativen* Oktanten (vgl. Abb. 3) lassen für (—)-**1** (mit dem stark negativen *Cottoneffekt* im CO-Bereich, Abb. 2) die in der Formel gezeigte Chiralität (7*R*, 9*R*) als weitgehend sicher erscheinen. Die eindeutige Zuordnung bleibt einer Röntgenstrukturanalyse (nach der *Bijvoet*-Methode) vorbehalten.

### Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Unterstützung im Rahmen des Projektes 5137.

### Literatur

- [1] Schlögl K (1984) Topics Curr Chem 125: 27
- [2] Schlögl K (1986) J Organometal Chem 300: 219
- [3] Siehe z. B.: Schlögl K, Werner A, Widhalm M (1986) Monatsh Chem 117: 1423, und darin zitierte Literatur
- [4] Schlögl K, Widhalm M (1982) Chem Ber 115: 3042
- [5] Schlögl K, Widhalm M (1984) Monatsh Chem 115: 1113
- [6] Werner A, unveröffentlichte Versuche
- [7] Scharf J, Schlögl K, Widhalm M, Lex J, Tückmantel W, Vogel E, Pertlik F (1986) Monatsh Chem 117: 255, und darin zitierte Literatur

- [8] *Mynott R, Neidlein R, Schwager H, Wilke G* (1986) *Angew Chem* 98: 374; Intern edn [Engl] 25: 367
- [9] *Schwager H* (1986) Dissertation, Universität Bochum
- [10] *Whittaker D, Banthorpe DV* (1972) *Chem Rev* 72: 305
- [11] Vgl. z. B. *Klyne W, Buckingham J* (ed) (1978) *Atlas of stereochemistry*, vol 1, 2nd edn. Chapman and Hall, London, p 81
- [12] *Chung RH, Lin GJ, Nicholson JM, Tseng A, Tucker O, Wheeler JW* (1972) *J Am Chem Soc* 94: 2183
- [13] *Djerassi C, Riniker R, Riniker B* (1956) *J Am Chem Soc* 78: 6377