

Untersuchungen über "pseudoasymmetrische" organische Verbindungen

Doctoral Thesis

Author(s):

Helmchen, Günter

Publication date:

1971

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000090078>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. Nr. 4598

**UNTERSUCHUNGEN ÜBER
«PSEUDOASYMMETRISCHE» ORGANISCHE
VERBINDUNGEN**

ABHANDLUNG

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH**

vorgelegt von

GÜNTER HELMCHEN

dipl. Chem. TH Hannover
geboren am 21. August 1940
deutscher Staatsangehöriger

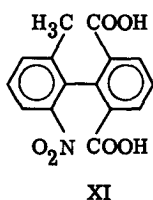
Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. V. Prelog, Referent
Prof. Dr. A. Eschenmoser, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1971

3. ZUSAMMENFASSUNG

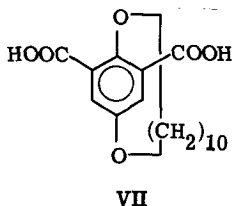
- 1) Einige geometrische Aspekte der bisher im Rahmen der statischen Stereochemie wenig beachteten Mesoformen werden untersucht.
- 2) Mesoformen mit einer pseudoasymmetrischen Achse bzw. Ebene sind un-
längst als möglich erkannt, aber noch nicht experimentell verwirklicht
worden. In der vorliegenden Arbeit wird über die Ausfüllung dieser Lücke
berichtet.

- a) Als Beispiele für Verbindungen mit pseudoasymmetrischer Achse synthetisierte man die Bis- α -phenyläthylamide der prochiralen Dicarbonsäure XI. Eines der beiden möglichen achiralen Diamide wurde aus dem optisch aktiven Monomethylester dieser Säure (X) durch eine stereochemisch eindeutige Reaktionsfolge erhalten.



Von racemischem X ausgehend, resultierte ein Gemisch der Diamide, dessen Trennung durch Chromatographie gelang. Zur Festlegung der Konfiguration verknüpfte man den Halbester X auf chemischem Wege mit dem (+)-(R)-2-Amino-6,2'-dimethyl-6'-nitro-biphenyl bekannter absoluter Konfiguration. Eine Konformationsanalyse der Bis- α -phenyläthylamide, welche hauptsächlich auf spektralen Daten basierte, führte ebenfalls zu den richtigen Konfigurationen dieser Verbindungen.

- b) Wie die Analoga aus der Biphenyl-Reihe sind auch die Verbindungen mit pseudoasymmetrischer Ebene Bis- α -phenyläthylamide einer Dicarbonsäure. Ihre Formel ist nebenstehend wiedergegeben. Man erhielt die diastereomeren Diamide durch Umsetzung des Dichlorides von VII mit (\pm)- α -Phenyläthylamin und chromatographische Trennung der Produkte. Auf den in der Biphenyl-Reihe gesammelten Erfahrungen aufbauend, konnte, gestützt auf spektrale Daten, eine Konformationsanalyse durchgeführt werden, die einen Vorschlag für die Konfiguration dieser Verbindungen ermöglichte.



- c) Die zahlreichen diastereomeren Amide, welche in dieser Arbeit vorkommen, sind, mit einer Ausnahme, durch Chromatographie trennbar. Es wird gezeigt, dass sich das unterschiedliche Adsorptionsverhalten dieser Diastereomeren auf Grund einfacher Modellvorstellungen rationalisieren lässt.