

Nach den beobachteten Stokesschen Verschiebungen zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Säure (in Benzonitril 40 nm, in Äthanol 50 nm) verglichen mit der kleinen Verschiebung des Anions (6–9 nm)^[7] sollte der niedrigste angeregte Singulettzustand der Säure unter dem zweiten Triplettzustand liegen. Da eine Spinumkehr beim zweiten Triplettzustand – der annähernd die gleiche Energie wie der erste angeregte Singulettzustand hat – normal ist, könnten die niedrigeren Werte der Geschwindigkeitskonstanten für die Spinumkehr der Säure^[8] sehr gut auf diese Herabsetzung der Energie des Singulettzustandes zurückzuführen sein.

Eingegangen am 5. April 1971 [Z 434]

- [1] Photochemische Reaktionen, 7. Mitteilung – 6. Mitteilung: [6].
 [2] R. Livingston in F. Daniels: Photochemistry in the Liquid and Solid States. Wiley, New York 1960, S. 76; J. B. Birks: Photophysics of Aromatic Molecules. Interscience, New York 1970.
 [3] A. W. Bradshaw u. O. L. Chapman, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2372 (1967).
 [4] J. B. Birks u. I. H. Munro in G. Porter: Progress in Reaction Kinetics. Bd. 4, Pergamon Press, New York 1968. Wir danken dem Central Research Department der E. I. Du Pont de Nemours & Co. für die Genehmigung, ihr Phasenverschiebungsgerät zu benutzen.
 [5] Experimentelle Einzelheiten werden später mitgeteilt. Die Emissionsspektren wurden mit einem Hitachi-Perkin-Elmer-MPF-2A-Fluoreszenzspektrophotometer gemessen.
 [6] D. O. Cowan u. A. A. Baum, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1153 (1971).
 [7] T. C. Werner u. D. M. Hercules, J. Phys. Chem. 73, 2005 (1969); 74, 1030 (1970).
 [8] Vorläufige Versuche zeigen, daß k_{IC} klein gegenüber k_{ISC} ist; demnach können die Werte für $k_{ISC} + k_{IC}$ in Tabelle 1 als Werte für k_{ISC} angesehen werden.

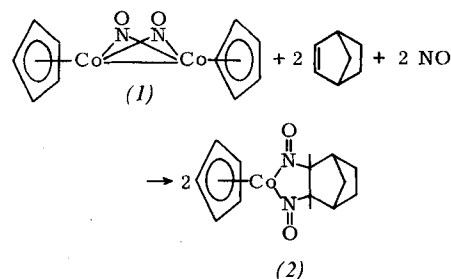
Einbau von Olefin und Stickstoffoxid in Organokobaltverbindungen^[**] [1]

Von Henri Brunner und Stephan Loskot^[*]

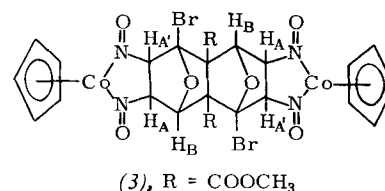
Das System Olefin/CO/Organokobaltverbindung ist von erheblicher technischer Bedeutung, insbesondere bei Carbonylierungsreaktionen^[2]. Wir untersuchten das System Olefin/NO/Organokobaltverbindung und berichten über eine Synthese, die von diesen drei Komponenten ausgeht. $C_5H_5Co(CO)_2$ reagiert mit NO zu $[C_5H_5Co(NO)]_2$ (1)^[3]. In Gegenwart von Norbornen entsteht dagegen der neue Komplex (2). Auch aus $[C_5H_5Co(NO)]_2$, Norbornen und NO läßt sich (2) bei Raumtemperatur und Normaldruck mit 90% Ausbeute darstellen.

Die Verbindung (2) bildet dunkle, luftbeständige Kristalle, die sich in organischen Lösungsmitteln, außer in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, mit intensiv roter Farbe lösen. In Benzol liegt (2) monomer vor. Im Massenspektrum von (2) tritt das Molekülion bei $m/e = 278$ auf. Die Fragmentierung des Moleküls (Abspaltung des Olefins, gefolgt von stufenweisem Verlust der NO-Gruppen) spricht für eine Koordination des Liganden über die NO-Gruppen an das Kobaltatom. Das IR-Spektrum von (2) in KBr enthält

keine Banden im Bereich endständiger, an Metalle gebundener NO-Liganden^[4]. Die intensive Bande bei 1357 cm^{-1} kann einer durch Rückbindung geschwächten N—O-Valenzschwingung zugeordnet werden.

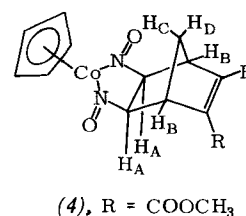


Das Signal der olefinischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Norbornen liegt bei $\tau = 4.02$ ^[5]. Die entsprechenden Protonen von (2) ergeben ein Dublett bei $\tau = 7.28$ mit einer Kopplungskonstante von etwa 1 Hz. Das Signal der Brückenkopfprotonen wird durch die Komplexbildung von $\tau = 7.16$ nach $\tau = 7.36$ verschoben. Das Signal des π -gebundenen C_5H_5 -Rings erscheint bei $\tau = 5.04$.



Zur Strukturaufklärung des neuen Verbindungstyps wurden Derivate verwendet, die anstelle von Norbornen substituierte Ringolefine enthalten. Mit dem doppelten Diels-Alder-Addukt aus 2-Bromfuran und Acetylendicarbonsäure-dimethylester entsteht der Komplex (3), in dem beide olefinischen Doppelbindungen reagiert haben.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (3) ergeben die Protonen H_A und H_A' ein AB-System bei $\tau = 6.43$ und $\tau = 6.80$ mit einer Kopplungskonstante von 5.7 Hz. Beide Protonen befinden sich demnach in der „Nitroso“-Struktur (3) an benach-



barten Kohlenstoffatomen. Die „Oxim“-Struktur, die sich bei einer Verschiebung der Protonen H_A und H_A' an die Sauerstoffatome bilden würde, ist daher auszuschließen.

[*] Prof. Dr. H. Brunner
 Fachbereich Chemie der Universität
 84 Regensburg, Universitätsstraße 31
 Dipl.-Chem. S. Loskot
 Anorganisch-Chemisches Laboratorium der
 Technischen Universität
 8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

- [1] 11. Mitteilung über Nitrosyl-Metall-Komplexe. – 10. Mitteilung: H. Brunner u. H.-D. Schindler, J. Organometal. Chem. 19, 135 (1969).
 [2] J. Falbe: Synthesen mit Kohlenmonoxid. Springer-Verlag, Berlin 1967; C. W. Bird: Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis. Logos Press, Academic Press, London 1967, S. 117, 149, 205; A. J. Chalk u. J. F. Harrod: Advances in Organometallic Chemistry. Academic Press, New York 1968, Bd. 6, S. 119.
 [3] H. Brunner, J. Organometal. Chem. 12, 517 (1968).
 [4] W. P. Griffith: Advances in Organometallic Chemistry. Academic Press, New York 1968, Bd. 7, S. 211.
 [5] Alle $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden in CDCl_3 bei 60 MHz aufgenommen.
 [6] J. Meinwald u. Y. C. Meinwald, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2541 (1963); J. C. Davis, Jr. u. T. V. Van Auken, ibid. 87, 3900 (1965).

Das Signal des Brückenkopfprotons H_B liegt bei $\tau=4.49$. H_B koppelt nicht mit H_A und H_X .

Bei der Umsetzung des Diels-Alder-Addukts aus Cyclopentadien und Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit $[C_5H_5Co(NO)]_2$ und NO reagiert nur die unsubstituierte Doppelbindung unter Bildung von (4). Das 1H -NMR-Spektrum von (4) enthält ein Dublett für H_A bei $\tau=6.77$ und ein Multiplett für H_B bei $\tau=6.54$. H_C und H_D bilden ein AB-System (H_C bei $\tau=7.84$; H_D bei $\tau=8.20$) mit einer Kopplungskonstante von 10 Hz. Jede Linie des AB-Systems zeigt zusätzliche Feinstruktur. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Wasserstoffatome

H_A bis H_D wurden durch Doppelresonanz zugeordnet. Auch in (4) koppeln H_A und H_B nicht miteinander. Die Konstante der Fernkopplung H_A-H_D beträgt 1.3 Hz.

Sowohl die Fernkopplung H_A-H_D in (4) als auch die fehlende Kopplung zwischen H_A und H_B in (3) und (4) gelten in Systemen des Typs (3) und (4) als charakteristisch für *endo*-ständige Protonen $H_A^{[6]}$. Den Komplexen (3) und (4) ist daher *exo*-Struktur zuzuschreiben.

Ähnliche Komplexe wurden mit Äthylen und Cyclohexen erhalten; sie ließen sich jedoch bisher nicht rein isolieren.

Eingegangen am 27. April 1971 [Z 425]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chromatographische Racemattrennungen^[**]

Von Gottfried Blaschke^[*]

Die systematische Untersuchung chromatographischer Racemattrennungen an optisch aktiven Adsorbentien^[1] war bisher wegen des unempfindlichen und störanfälligen Nachweises durch optische Drehung erschwert. Unter Anwendung der Doppelmarmierungstechnik haben wir eine neue Nachweismethode entwickelt, durch die sich selbst mit kleinsten Mengen an Racemat in den chromatographischen Fraktionen das Verhältnis der Enantiomeren rasch und exakt und ohne Verfälschung durch optisch aktive Verunreinigungen nachweisen läßt. Als Testsubstanz diente Mandelsäure.

Dazu vermischten wir jeweils gleiche Mengen optisch reiner^[2] $[^3H]$ -(R)-(-)-Mandelsäure (20 $\mu Ci/mg$) mit $[^{14}C]$ -(S)-(+)-Mandelsäure (1 $\mu Ci/mg$) zum doppeltmarkierten Tetracemat und führten nach Verdünnung mit inaktiver, racemischer Mandelsäure die Chromatographieversuche durch. Aus dem szintillationspektrometrisch ermittelten $^3H/^{14}C$ -Verhältnis konnte sowohl das Verhältnis als auch die Absolutkonzentration beider Antipoden im Eluat ermittelt werden.

Mit dieser Methode prüften wir die chromatographische Racemattrennung von Mandelsäure an über 50 optisch aktiven Adsorbentien, deren Chiralität und funktionelle Gruppen systematisch variiert wurden. Wegen der hohen Meßempfindlichkeit reichten bereits 2–10 g des jeweiligen Adsorbens für eine Untersuchung aus. Die optisch aktiven Adsorbentien wurden 1. durch Umsetzung optisch aktiver Alkohole und Amine mit vernetztem und unvernetztem Polyacrylsäurechlorid, 2. durch Umsetzung optisch aktiver Aminosäureester und tertiärer Amine mit vernetztem, chlormethyliertem Polystyrol und 3. durch Polymerisation optisch aktiver Acrylsäureester und -amide synthetisch hergestellt.

Die Racemattrennung wurde an einer 10 cm hohen Schicht mit jeweils 1–10 mg doppeltmarkierter racemischer Man-

delsäure geprüft. Bei fast allen Adsorbentien ließ sich zumindest in den ersten und letzten Fraktionen des Eluats die Anreicherung eines Antipoden deutlich nachweisen. Sie betrug beim Polyacrylsäure-cinchoninester, nach 1) analysenrein hergestellt, 18%, wobei der (R)-(-)-Antipode in den ersten Fraktionen angereichert wird. Die Trennwirkung ist an Ephedrinestern [Polyacrylsäure-(N-benzylephedrin)ester 30%, (S)-(+)-Antipode wird zuerst eluiert] noch deutlicher ausgeprägt und kann durch Einbau des Chiralitätszentrums in ein starres Gerüst (Abb. 1) weiter verbessert werden.

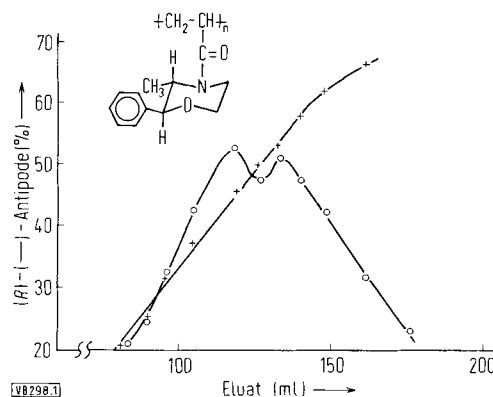


Abb. 1. Chromatographische Racemattrennung von 3.9 mg Mandelsäure an 5.1 g Amid der Polyacrylsäure mit *trans*-(2S, 3S)-2-Methyl-3-phenyl-morpholin. Säule 11.2 \times 1.2 cm, Fließmittel Benzol-Dioxan 95:5. — o — o — rel. Konzentration an Mandelsäure, — + — + — Gehalt an (R)-(-)-Antipoden.

Bemerkenswert ist die Aufspaltung des Elutionsprofils in zwei Maxima. An längeren Chromatographiesäulen mit synthetisch hergestellten Adsorbentien ist jetzt erstmals die quantitative Racemattrennung möglich geworden. Auch das zweite von uns geprüfte Racemat, Mandelsäuremethylester, wird an den genannten Adsorbentien teilweise in die Antipoden zerlegt.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 11. Februar 1971] [VB 298]

[*] Dr. G. Blaschke
Pharmazeutisches Institut der Universität
23 Kiel, Gutenbergstraße 76

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] Übersicht: G. Losse u. K. Kuntze, Z. Chem. 10, 22 (1970).

[2] Die radiochemische und optische Reinheit ist durch Isotopenverdünnungsanalyse gesichert. Reproduzierbare Ergebnisse wurden auch mit dem Tetracemat $[^3H]$ -(S)-(+)-Mandelsäure/ $[^{14}C]$ -(R)-(-)-Mandelsäure erhalten. Isotopeneffekte stören somit nicht.