

spektroskopische Beobachtung diastereotoper Atome in einem Molekül, wie ursprünglich bei (1)^[7], (3)^[9] und (4)^[9]. Das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Verfahren beweist die Chiralität dieser Verbindungen ohne Verwendung diastereotoper Atome in einem Molekül und sollte auch bei Enantiomeren zum Ziel führen, die keine dazu geeigneten Atome aufweisen. Voraussetzung ist jedoch eine ausreichend starke Wechselwirkung mit der optisch-aktiven Hilfsverbindung, z. B. über Wasserstoffbrücken-Bindungen^[13].

Die Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ (Tabelle 1) für einander entsprechende Protonen, die in Gegenwart optisch-aktiver Hilfsverbindungen auftreten, nehmen bei Erhöhung der Temperatur ab^[2], weil dabei die Assoziationsgleichgewichte in Richtung auf die freien Komponenten verschoben werden. Die hier untersuchten Enantiomeren wandeln sich rasch ineinander um, so daß außerdem die Möglichkeit einer kinetisch verursachten Koaleszenz der Signale einander entsprechender Protonen besteht. Der erfolgreiche Nachweis^[14] derartiger Koaleszenzen erlaubt eine neuartige Bestimmung der Umwandlungsgeschwindigkeit von Enantiomeren.

Eingegangen am 19. April 1973 [Z 840]

[1] M. Kainosh, K. Ajisaka, W. H. Pirkle u. S. D. Beare, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5924 (1972), und ältere Arbeiten von W. H. Pirkle et al.

[2] Übersicht: A. Ejchart u. J. Jurczak, Wiad. Chem. 24, 857 (1970); Chem. Abstr. 74, 87004 d (1971).

[3] G. M. Whitesides u. D. W. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5914 (1971).

[4] R. R. Fraser, M. A. Petit u. J. K. Saunders, Chem. Commun. 1971, 1450.

[5a] Anmerkung bei der Korrektur (15. Juni 1973); Auch bei Allenen wurden diastereomere Assoziate nachgewiesen: F. Lefèvre, M.-L. Martin u. M.-L. Capman, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 275, 1387 (1972).

[5] A. Manschreck u. W. Seitz, Angew. Chem. 81, 224 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 212 (1969).

[6] A. Manschreck u. W. Seitz in: IUPAC: XXIIIrd Int. Congr. Pure Appl. Chem., Bd. 2, S. 309. Butterworths, London 1971; W. Seitz, Dissertation, Universität Heidelberg 1971, S. 110.

[6a] Zwischen den genannten Fällen langsamer und rascher gegenseitiger Umwandlung von Enantiomeren bei Raumtemperatur liegt die Umwandlungsgeschwindigkeit von (R)- und (S)-1,2,2-Trimethylaziridin, an dem bei 39°C diastereomere Assoziate nachgewiesen wurden: K. Mislow, Princeton, persönliche Mitteilung 1970.

[7] E. Fahr, W. Rohlfing, R. Thiedemann, A. Manschreck, G. Rissmann u. W. Seitz, Tetrahedron Lett. 1970, 3605.

[8] Herr Prof. Dr. E. Fahr, Würzburg, stellte uns freundlicherweise eine Probe von (1) zur Verfügung. Zur Darstellung siehe: R. Thiedemann, Dissertation, Universität Würzburg 1968, S. 46.

[9] A. Manschreck u. H. Münsch, Tetrahedron Lett. 1968, 3227.

[10] Die Mischung, $F_p = 49-53^\circ\text{C}$, von 47% (3) und 53% (4) wurde durch Nitrosierung des entsprechenden sekundären Amins erhalten. Die dünnschichtchromatographische Trennung ergab flüssiges (4) sowie (3), $F_p = 64-65^\circ\text{C}$ [11].

[11] A. Manschreck u. H. Münsch, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl.: H. Münsch, Dissertation, Universität Heidelberg 1969.

[12] Vgl.: A. Manschreck, H. Münsch u. A. Mattheus, Angew. Chem. 78, 751 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 728 (1966).

[13] Wir nehmen an, daß die hier beschriebenen diastereomeren Assoziate auf Wasserstoffbrücken-Bindungen beruhen. Nennenswerte Protonierung der Enantiomeren durch (2) oder (5) ist schon deshalb unwahrscheinlich, weil die in Gegenwart von Hilfsverbindungen gemessenen δ -Werte (Tabelle 1) den in ihrer Abwesenheit erhaltenen weitgehend gleichen.

[14] A. Manschreck, V. Jonas u. B. Kolb, unveröffentlichte Ergebnisse.

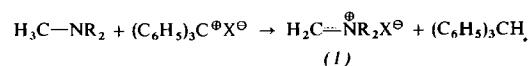
VERSAMMLUNGSBERICHTE

Untersuchungen an Methylenimmoniumsalzen

Von Heinrich Volz^[*]

Methylenimmoniumsalze sind sowohl in präparativer als auch in reaktionsmechanistischer Hinsicht von Interesse. Bei folgenden Reaktionen werden Methylenimmoniumsalze als reaktive Zwischenstufen diskutiert: Mannich-Reaktion, Leuckart-Wallach-Reaktion, Polonovski-Reaktion; Fragmentierung von γ -Halogenaminen.

Die von uns untersuchten Methylenimmoniumsalze (1) (Perchlorate, Tetrafluoroborate und Hexachloroantimonate) wurden durch Hydridabstraktion mit entsprechenden Triphenylcarbeniumsalzen aus tertiären Aminen, die mindestens eine Methylgruppe enthielten, hergestellt^[11]. Die Hydridabstraktion erfolgt spezifisch aus der Methylgruppe (prim. H > sek. H > tert. H – kinetische Produktkontrolle).



(1), IR: $\gamma_{\text{C}=\text{N}} = 1668-1675 \text{ cm}^{-1}$; $\gamma_{\text{CH}_2} = 3140-3155 \text{ cm}^{-1}$; NMR (δ , TMS): $\text{CH}_2 = 8.1-8.3 \text{ ppm}$; $J_{\text{CH}_2(\text{gem})} = 7.2-7.6 \text{ Hz}$; $J_{\text{H}_3\text{C}-\text{H}} = 186.2 \text{ Hz}$.

Die Hydridabstraktion aus der Methylgruppe des tertiären Amins kann als Funktionalisierung dieser Methylgruppe angesehen werden. Methylenimmoniumsalze lassen sich

präparativ zu Abbau- und Aufbau-Reaktionen verwenden: mit Wasser Abbau zum sekundären Amin (Entmethylierung), mit Acetat in Acetanhydrid zum acetylierten sekundären Amin, mit Grignard-Reagentien Überführung der Methylgruppe in einen größeren Liganden, mit C—H-aciden Verbindungen Reaktion zur Mannich-Base.

Untersuchungen im Zusammenhang mit der Polonovski-Reaktion führten zur Bestätigung des von Huisgen, Bayerlein und Heydkamp^[2] diskutierten Mechanismus^[3].

Die Reduktion der Methylenimmoniumsalze mit Ameisensäure (Leuckart-Wallach-Reaktion) ergibt in über 90-proz. Ausbeute das tertiäre Amin. Kinetische Studien zeigen, daß die Reaktion in Ameisensäure (Reagens und Lösungsmittel) von pseudo-erster Ordnung ist. Der kinetische Isotopeneffekt dieser Reaktion ist für *N*-Mesityl-*N*-methyl-methylenimmoniumperchlorat (1a) $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.12$. Die Aktivierungsparameter sind $\Delta H^{\ddagger} = 21.8 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta S^{\ddagger} = -23 \text{ cal/mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$. Die Reaktion wird durch Basenzusatz beschleunigt. *N*-Mesityl-*N*-methyl-aminomethylacetat reagiert mit Ameisensäure unter gleichen Reaktionsbedingungen etwa $5 \cdot 10^4$ -mal schneller als (1a) Substrat-Basenkatalyse).

[Organisch-Chemisches Kolloquium der Universität Mainz, am 19. April 1973] [VB 368]

[1] H. Volz u. H.-H. Kiltz, Liebigs Ann. Chem. 752, 86 (1971).

[2] R. Huisgen, F. Bayerlein u. W. Heydkamp, Chem. Ber. 92, 3223 (1959).

[3] H. Volz u. L. Ruchti, Liebigs Ann. Chem. 763, 184 (1972).