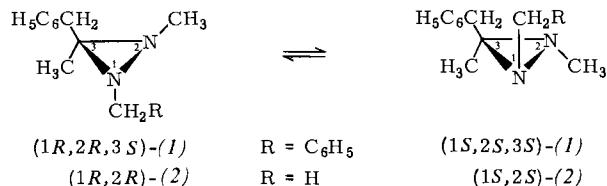


- [7] Die ^{31}P -chemische Verschiebung von (4) ist am ehesten derjenigen von λ^3 -Phosphazenen vergleichbar: E. Niecke, R. Kröher, *Angew. Chem.* 88, 758 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 692 (1976).
- [8] H. Kuhn, *Angew. Chem.* 71, 93 (1959); wir danken Prof. Kuhn, Göttingen, für hilfreiche Diskussionen.

Präparative Trennung enantiomerer Diaziridine durch Säulenchromatographie an Triacetylcellulose^{[[**]]}

Von Harri Häkli und Albrecht Manschreck^[*]

Mikrokristalline, gequollene Triacetylcellulose ist nach Hesse und Hagel^[2] ein vielseitiges Adsorbens für die säulenchromatographische Enantiomerentrennung. Wir erprobten sie als stationäre Phase für die Niederdruck-Flüssigkeits-Chromatographie enantiomerer Diaziridine. Die Möglichkeit der Trennung von Invertomeren dieser Verbindungsklasse war vorausgesagt^[3a] und an Diastereomeren, z.B. (1R,2R,3S)- und (1S,2S,3S)-(1), verwirklicht worden^[3b], doch scheiterte bisher die Anreicherung von Enantiomeren über diastereomere Salze mit optisch aktiven Säuren^[4]. In zwei Fällen^[5] gelang eine geringfügige kinetische Anreicherung, in einem weiteren Fall^[5b] (nach zusätzlicher Trennung über ein Chloral-Derivat) wurde eine Reinheit von 63.5 % erreicht. Dieses Vorgehen setzt jedoch ein unsubstituiertes N-Atom voraus und liefert auf direktem Wege grundsätzlich nur eines der Enantiomere. Enantiomere wie (1R,2R)- und (1S,2S)-(2) sind wegen ihrer chiroptischen Eigenschaften von Interesse und weil ihre Racemisierung durch konsekutive Stickstoff-Inversionen^[11] über zwei zueinander enantiomere Übergangszustände verlaufen muß, während die Äquilibrierung^[11] der Diastereomeren von (1) kinetisch komplizierter ist.



3-Benzyl-1,2,3-trimethyldiaziridin^[3b], (±)-(2), wurde mit Ethanol/H₂O (96:4) an Triacetylcellulose^[2] (85 g, Korngröße 0.056 bis 0.071 mm, Säulenlänge 30 cm, Innendurchmesser 2.5 cm, 22 °C) chromatographiert. Eine Membranpumpe sorgte für einen Fluß von ≈ 135 ml/h. Abbildung 1 zeigt ein analytisches Chromatogramm. Präparative Trennungen gelangen mit 100 mg (±)-(2), welche so durch zwei Säulen geleitet wurden, daß insgesamt sieben Durchgänge stattfanden („recycling“). Hierzu diente ein manuelles Dreh-Probenaufgabe-Ventil^[6], das außerdem bei jedem Durchlauf das erste, vorwiegend (+)-(2) enthaltende Zehntel des Eluats absonderte, so daß das Rest-Eluat nach Zerteilung in einem Fraktionensammler praktisch reines (−)-(2) ergab: 26 mg, $[\alpha]_{436}^{22} = -141 \pm 4^\circ$ (0.05 g/100 ml CCl₄), enantiomere Reinheit^[7] P = 97 ± 3 %. Die abgesonderten Eluat-Fronten enthielten insgesamt 46 mg

[*] Prof. Dr. A. Manschreck, FK H. Häkli [+]
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

[+] Neue Adresse: Department of Chemistry, University of Jyväskylä, SF-40100 Jyväskylä 10 (Finnland).

[**] Protonenresonanz-Untersuchungen zur Inversion am dreibindigen Stickstoffatom, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. Dr. G. Hesse, Erlangen, informierte uns über Einzelheiten seines Trennverfahrens. Dr. G. Becher, Dipl.-Chem. T. Burgemeister und Dr. R. Rauchschwalbe, Regensburg, danken wir für Hinweise. – 4. Mitteilung: [1].

(+)-(2), $[\alpha]_{436}^{22} = +85 \pm 5^\circ$ (0.35 g/100 ml CCl₄), P = 59 ± 3 %. Die ¹H-NMR-Spektren stimmten mit denen von (±)-(2) überein^[1, 3b], zeigten jedoch ca. 2 Gew.-% n-Hexan, die aus dem Elutionsmittel stammten. Zur Bestimmung von P dienten die Intensitäten von ¹H-NMR-Signalen bei Anwesenheit einer optisch aktiven Hilfsverbindung^[1, 4, 8]. (±)-(2) in [D₈]-Toluol weist bei 34 °C in Gegenwart von 0.27 Äquivalenten (+)-Tris[3-(heptafluorbutyryl)-D-campherato]europium(III) zwei C—CH₃-Singulets bei $\delta = 2.87$ und 2.93 mit Halbwertsbreiten von 1.5 Hz auf. In den Proben mit angereichertem (+)-(2) überwog die Intensität des Signals bei $\delta = 2.87$; die (−)-(2)-Fraktionen zeigten praktisch nur das Signal bei $\delta = 2.93$. Da sich die Absorptionen der Enantiomere etwas überlappten, wurden die P-Werte durch mehrfaches Ausschneiden von Diagrammen, Zerlegen in die Komponenten und Wägen der Papierstücke ermittelt. Das CD-Spektrum von (−)-(2) in n-Hexan bei 25 °C, berechnet für P = 100 %, zeigte Maxima bei 268 nm ($\Delta\epsilon = -0.12 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), 262 (−0.12), 256 (−0.08), 219 ($\approx +1.6$) und 214 ($\approx +1.7$).

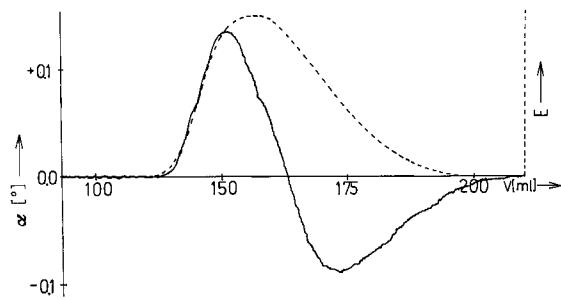


Abb. 1. Analytisches Chromatogramm von 50 mg (±)-(2) in Ethanol/H₂O (96:4) nach Durchgang durch eine Säule von Triacetylcellulose (vgl. Text). α : Drehwinkel (—) bei 365 nm an einem Durchfluß-Polarimeter. E: Extinktion (----) bei 254 nm an einem Durchfluß-Photometer. V: Volumen des Eluats (Injektion bei V = 0).

Die thermische Racemisierung des chromatographisch erhaltenen (+)-(2) in Toluol bei 89.9 °C wurde polarimetrisch bei 436 nm verfolgt. Sie lief nach 1. Ordnung ab und ergab eine Halbwertszeit von 56.9 min sowie $\Delta G^\ddagger = 27.57 \pm 0.02 \text{ kcal/mol}$ für eine *trans* → *cis*-Stickstoffinversion^[1, 3b]. Dies stimmt mit dem Wert $27.2 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}^{[1]}$ (C₂Cl₄, 89.9 °C) für eine Inversion in den eingangs genannten Diastereomeren von (1) befriedigend überein.

Eingegangen am 17. März 1977 [Z 699]

CAS-Registry-Nummern:

(±)-(2): 23191-19-7 / (+)-(2): 62413-55-2 / (−)-(2): 62413-56-3 / Triacetylcellulose: 9012-09-3 / (+)-Tris[3-(heptafluorbutyryl)-D-campherato]europium(III): 34788-82-4.

- [1] A. Manschreck, W. Seitz in IUPAC: XXII Int. Congr. Pure Appl. Chem., Vol. 2. Butterworths, London 1971, S. 309.
[2] G. Hesse, R. Hagel, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 996 und frühere Arbeiten.
[3] a) A. Manschreck, R. Radeglia, E. Gründemann, R. Ohne, Chem. Ber. 100, 1778 (1967); b) im Hinblick auf die abgebildeten Formeln werden diese beiden Stereoisomere genannt; in Wirklichkeit wurden die *Racemate* der beiden Diastereomere voneinander getrennt: A. Manschreck, W. Seitz, Angew. Chem. 81, 224 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 212 (1969).
[4] H. Häkli, R. Rauchschwalbe, G. Becher, A. Manschreck, unveröffentlichte Ergebnisse.
[5] a) R. G. Kostyanovskii, A. E. Polyakov, V. I. Markov, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1975, 191; Chem. Abstr. 82, 170758 (1975); b) R. G. Kostyanovskii, A. E. Polyakov, G. V. Shustov, Tetrahedron Lett. 1976, 2059.
[6] Fa. Latek GmbH, Heidelberg.
[7] M. Raban, K. Mislow, Top. Stereochem. 2, 199 (1967).
[8] A. Manschreck, Nachr. Chem. Tech. 23, 295 (1975).