

Bindungslängen ( $130$ ,  $135 \pm 9$  pm) und der C–N–C-Bindungswinkel ( $167 \pm 10^\circ$ ) sind deshalb bisher für eine präzise Konformationsanalyse zu ungenau. Die Kristallpackung ähnelt überraschend stark der  $\text{CaC}_2$ -Struktur; eine leichte Verkippung der Hanteln von **5** in *c*-Richtung bedingt die beobachtete Überstruktur (*c* ist gegenüber der  $\text{CaC}_2$ -Struktur verdoppelt). Anders betrachtet lässt sich die Packung auch aus Schichten der Kationen von **5** parallel 012 aufgebaut denken, wobei die  $\text{SbCl}_6^-$ -Anionen in ihrer Schicht die Lücken der Kationenschicht besetzen. Eine Tieftemperatur-Röntgen-Strukturanalyse von **5** ist in Vorbereitung.

Eingegangen am 29. Oktober 1984,  
in veränderter Fassung am 21. Januar 1985 [Z 1052]

- [1] E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* **93** (1981) 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 99.
- [2] M. Al-Talib, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3222.
- [3] H. Böhme, G. Braun, A. Ingendoh, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 717.
- [4] E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 2971.
- [5] E.-U. Würthwein, H. Halim, H. Schwarz, N. M. M. Nibbering, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2626; J. C. Kleingeld, N. M. M. Nibbering, H. Halim, H. Schwarz, E.-U. Würthwein, *ibid.* **116** (1983) 3877.
- [6] M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims, G. Huttner, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3365.
- [7] V. I. Gorbatenko, L. I. Samara, *Synthesis* **1980**, 85; G. Heywang in Houben-Weyl: *Methoden der organischen Chemie*, Bd. 4E, Thieme, Stuttgart 1983, S. 53f.
- [8] H. Staudinger, R. Endle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **50** (1920) 1042.
- [9] C. Jäckh, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1752.
- [10] V. I. Gorbatenko, L. F. Lur'e, L. I. Samara, *J. Org. Chem. USSR* **12** (1976) 1917.
- [11] Unter  $\text{N}_2$  tropft man zu einer Lösung von  $3.0\text{ g}$  ( $10.0\text{ mmol}$ )  $\text{SbCl}_5$  in  $20\text{ mL}$  wasserfreiem Chloroform bei  $-50$  bis  $-60^\circ\text{C}$  unter Röhren eine Lösung von  $1.06\text{ g}$  ( $10.0\text{ mmol}$ ) **3** in  $10\text{ mL}$  Chloroform und danach eine Lösung von  $3.5\text{ g}$  ( $23.3\text{ mmol}$ ) 2-Adamantanon in  $20\text{ mL}$  Chloroform. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt dann  $12\text{ h}$  unter Rückfluß. Der Feststoff wird über eine Fritte abfiltriert, in heißem Nitromethan (oder Acetonitril) mit wenig Aktivkohle aufgelöst und heiß (mit Seesand) filtriert. Man erhält farblose Kristallplättchen, die abgesaugt, mit  $2 \times 10\text{ mL}$  Dichlormethan und  $2 \times 10\text{ mL}$  Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden; Ausbeute  $1.7\text{ g}$  **5** (28%); IR ( $\text{CHBr}_3$ ):  $\nu = 1935\text{ cm}^{-1}$  (Cumulen).
- [12] J. Strating, A. H. Alberts, H. Wynberg, *Chem. Commun.* **1970**, 818.
- [13] Orthorhomatische Kristalle;  $F_p = 269^\circ\text{C}$ ; Raumgruppe  $\text{Pna}2_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 15.788$ ,  $b = 20.282$ ,  $c = 7.938\text{ \AA}$ ; Intensitätsmessungen bei RT (AgK $\alpha$ , Graphitmonochromator) auf Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100; Strukturlösung mit SHELX 76. 25 132 Reflexe, 2534 symmetrieeunabhäng.  $R = 0.0922$  (anisotrop,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ -Adamantan-C-Atome fixiert, C=N=C isotrop). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51068, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] O. Ermer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 251.

## Neue Methode zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses, bei der die Probe zugleich als Standard dient\*\*

Von Maurice L. Pasquier und Werner Marty\*

Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (*ee*) einer neuen, chiralen Verbindung basiert üblicherweise auf den diastereomeren Wechselwirkungen zwischen den Molekülen dieser Verbindung und den Molekülen einer anderen Verbindung mit bekanntem *ee*<sup>[1,2]</sup>. Meßbare diastereo-

mere Wechselwirkungen zwischen *Enantiomeren* (d. h. Molekülen mit der gleichen Konstitution) in einer Probe genügen jedoch für die Bestimmung von *ee*<sup>[2-6]</sup>, selbst in Abwesenheit eines enantiomerenreinen Standards. Die Bestimmung von *ee* nach diesem Prinzip erscheint attraktiv, doch sind geeignete Verfahren unseres Wissens noch nicht ausgearbeitet worden. Wir stellen hier einen Weg vor, der die Bestimmung von *ee* für eine Vielfalt von Substraten ermöglichen könnte.

Bei einer Mischung enantiomerer Moleküle C(abcd) (die z. B. ein einziges stereogenes Atom enthalten) sei das Verhältnis  $[R]_0/[S]_0$  unbekannt. Die Umsetzung mit einem difunktionellen, achiralen Reagens F führt zu Diastereomen, d. h. einer achiralen *meso*-Spezies **m** und einem *Enantiomerenpaar* der chiralen Spezies **e**. Die Spezies **m** und **e** sollen sich z. B. durch NMR-Spektroskopie unterscheiden lassen<sup>[7]</sup>; aus dem Verhältnis  $r = [\mathbf{m}]/[\mathbf{e}]$  kann man  $[R]_0/[S]_0$  im Prinzip berechnen<sup>[4]</sup>.  $r$  kann jedoch beträchtlich durch eine *Diastereoselektivität* bei der Bildung von **m** und **e** beeinflusst werden. Diese Diastereoselektivität kann kinetischen oder thermodynamischen Ursprungs sein; die beiden Beiträge lassen sich experimentell nur mit großem Aufwand unterscheiden<sup>[5]</sup>.

Wenn **m** und **e** sich *reversibel* bilden, ist nur thermodynamisch verursachte Diastereoselektivität möglich; ihr Beitrag kann leicht durch Analyse des Diastereomerenverhältnisses bei der Reaktion von *racemischem* C(abcd) mit F bestimmt werden. Die thermodynamisch verursachte Diastereoselektivität ist definiert als  $d = ([\mathbf{m}]/[\mathbf{e}])_{\text{racem}}$ .

Die Bedingung der Reversibilität ist erfüllt, wenn F ein kinetisch *labiles Metall-Ion*  $M^{n+}$ <sup>[8]</sup> oder ein Metallkomplex mit mindestens zwei labil gebundenen Liganden ist. Metall-Ionen können als Template dienen, welche die koordinierenden Substrate zusammenhalten, und zugleich als Überträger für elektronische Effekte, wie das für diastereoselektive Wechselwirkungen notwendig ist. Wenn  $r$  NMR-spektroskopisch bestimmt werden soll, empfiehlt sich die Anwendung diamagnetischer Metall-Ionen<sup>[9]</sup>.

Die Komplexbildung ist möglicherweise nicht quantitativ, oder ein *Überschuss* von C(abcd) setzt sich mit  $M[\text{C}(\text{abcd})]^{n+}$  zu  $M[\text{C}(\text{abcd})]_2^{n+}$  um. Der *Anteil* an freiem Substrat ist durch

$$h = [\text{C}(\text{abcd})]_{\text{frei}} / ([\mathbf{m}] + [\mathbf{e}])$$

definiert und kann z. B. spektroskopisch bestimmt werden. Es sei angemerkt, daß das Enantiomerenverhältnis im überschüssigen Substrat ( $[R]/[S]$ ) von demjenigen im gesamten Substrat ( $[R]_0/[S]_0$ ) abweichen kann. Dies trifft für jede nicht-racemische Mischung (mit  $r \neq d$ ) zu, wenn  $d \neq 1$ .

Für ein System, in dem sich  $M^{n+}$ , C(abcd),  $M[\text{C}(\text{abcd})]^{n+}$  und  $M[\text{C}(\text{abcd})]_2^{n+}$  im Gleichgewicht befinden, gilt unter Anwendung der experimentellen Parameter  $r$ ,  $d$  und  $h$

$$\frac{[R]_0}{[S]_0} = \frac{\alpha^3(h + h + 2r + 1) + \alpha^2(2r + 1) + \alpha(1 + hr + h) + 1}{\alpha^3 + \alpha^2(h + hr + 1) + \alpha(2r + 1) + 2r + 1 + hr + h} \quad (1)$$

$\alpha$  ist das Enantiomerenverhältnis im überschüssigen Substrat:

$$\alpha = [R]/[S] = (r + \sqrt{r^2 - d^2})/d$$

Aus Gleichung (1) lässt sich *ee* erhalten, wenn man den bekannten Ausdruck (2) einsetzt:

$$ee[\%] = \{([R]_0/[S]_0 - 1)/([R]_0/[S]_0 + 1)\} \times 100 \quad (2)$$

[\*] Prof. Dr. W. Marty, Dr. M. L. Pasquier

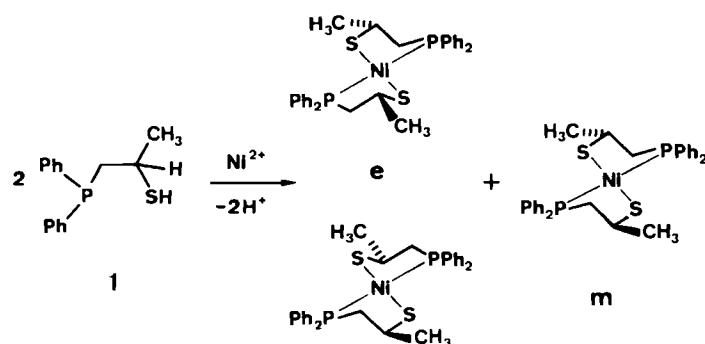
Institut de chimie, Université de Neuchâtel  
Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der Ciba-Geigy-Jubiläumsstiftung unterstützt.

Wenn  $h \approx 0$ , vereinfacht sich Gleichung (1), und für  $ee$  gilt Gleichung (3):

$$ee[\%] \approx [\sqrt{r^2 - d^2} / (r + 1)] \times 100 \quad (3)$$

Dieses Vorgehen kann im Prinzip auf jedes zweizähnige oder einzähnige koordinierende Molekül angewendet werden, für das geeignete Metall-Ionen oder Komplexe mit weiteren, nicht labil gebundenen Liganden gefunden werden können<sup>[10]</sup>. Das Verfahren ist bei hohen Enantiomerenreinheiten sehr empfindlich und zeichnet sich durch die Einsparung von weitgehend enantiomerenreinen Reagenzien, Verschiebungsreagentien oder Lösungsmitteln aus. Die Metallkomplexe werden am besten *in situ* hergestellt, und zwar in völlig homogener Lösung, um eine Fraktionierung von Diastereomeren zu vermeiden.



In einem Anwendungsbeispiel wurde  $ee$  von 1-Diphenylphosphino-2-propanthiol 1<sup>[11]</sup> bestimmt. Sowohl racemisches als auch enantiomer angereichertes 1 wurden *in situ* mit  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  im Unterschub in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (10:1) umgesetzt. Dabei entstanden die Diastereomere **m** und **e** von *trans*- $\text{Ni}(1)_2$ <sup>[12]</sup>. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigte Singulets bei (a)  $\delta = 52.65$  und (b)  $\delta = 53.55$  (Solvans siehe oben; ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) mit einem Intensitätsverhältnis  $d = (a)/(b) = 2.0$  (Racemat)<sup>[13]</sup>,  $r = 27$  (enantiomer angereicherte Probe). Der überschüssige freie Ligand ergab ein Singulett bei  $\delta = -18.92$ , aus dessen Intensität sich  $h = 0.12$  ableiten ließ. Aus diesen Daten geht  $ee = 96.0\%$  hervor<sup>[14]</sup>. Dieses Resultat wurde durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.,  $\text{CH}_3: \delta = 1.41$  in **m** und  $1.31$  in **e**,  $J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz;  $\alpha$ -Phenyl-H:  $8.12$  in **m** und  $8.00$  in **e**)<sup>[15]</sup>. Die Gleichgewichtseinstellung wurde durch Mischen bekannter Mengen von enantiomer angereichertem ( $ee$  bekannt) und racemischem 1 nachgewiesen; berechnete und gefundene  $r$ -Werte stimmten kurz nach dem Mischen überein.

Eingegangen am 24. Oktober 1984,  
ergänzt am 18. Januar 1985 [Z 1046]

- [1] Die vorliegende Diskussion konzentriert sich auf Techniken, die keine Enantiomerentrennung(en) umfassen, z. B. durch Chromatographie oder Anwendung von Isotopenverdünnungsmethoden. Neuerer Überblick über diese beiden Methoden: J. D. Morrison: *Asymmetric Synthesis*, Vol. 1, Academic Press, New York 1983.
- [2] A. Jacques, H. Collot, S. H. Wilen: *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, Wiley-Interscience, New York 1981.
- [3] Vgl. [2], Kap. 7.5.2, S. 410. Die Autoren betrachten diese Möglichkeit als Ausnahme.
- [4] J. P. Vigneron, M. Dhaenens, A. Horeau, *Tetrahedron* 29 (1973) 1055.
- [5] J. Leitich, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3589.
- [6] J. Reuben, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2232.
- [7] In einigen Fällen können die Substratmoleküle assoziieren (z. B. durch Bildung von Wasserstoffbrücken in apolaren Solventien). Dabei können diastereomere Aggregate mit *anisochronen* NMR-Signalen entstehen: a) T. Williams, R. G. Pitcher, P. Bommer, J. Gutzwiler, M. Uskoković, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1871; b) M. I. Kabachnik, T. A. Mastryukova, E. I. Fedin, M. S. Vaisberg, L. L. Morozov, P. V. Petrovskii, A. E. Shirov, *Russ. Chem. Rev.* 47 (1978) 821; c) M. J. P. Harger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1977, 188.

- [8] Wenn die Diastereomere NMR-spektroskopisch analysiert werden sollen, muß die Gleichgewichtseinstellung so langsam sein, daß keine Austauschverbreiterung der Linien eintritt. Dies ist durch geeignete Wahl von  $\text{M}^{n+}$  möglich.
- [9] Lanthanoid-Ionen können jedoch als achirale Verschiebungsreagentien dienen; in einigen Fällen vergrößern sie die Differenz der chemischen Verschiebungen der Diastereomere [6].
- [10] Die geeignete Wahl des Lösungsmittels kann häufig die Bildung signifikanter Anteile von unerwünschten Isomeren mit unterschiedlicher Koordinationsgeometrie verhüten, z. B. dem *cis*- oder dem *trans*-Isomer bei quadratisch-planaren Komplexen. Wenn sich die Bildung solcher Isomere gelegentlich nicht unterdrücken lässt, muß Gleichung (1) geändert werden, um die unterschiedlichen Diastereoselektivitäten der individuellen geometrischen Isomere zu berücksichtigen.
- [11] a) Verbindung 1 (racemisch und enantiomer angereichert) wurde in Analogie zu [11b] aus ( $\pm$ )-Methylthiiran (Fluka) bzw. [11c] aus (*R*)-Methylthiiran hergestellt. Die Produkte sind faulig riechende, luftempfindliche Öle vom  $K_p = 115-120^\circ\text{C}/0.02$  Torr; Ausbeute 87%; b) J. Chatt, J. R. Dilworth, J. A. Schmutz, J. A. Zubietta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1595; c) T. Tsunetsugu, J. Furukawa, T. Fueno, *J. Polym. Sci. Part A-1* 9 (1971) 3529.
- [12] E. Pfeiffer, M. L. Pasquier, W. Marty, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 654.
- [13] Bei thermodynamisch kontrollierten Reaktionen zeigt dieser Wert das Fehlen von Diastereoselektivität an (keine Abweichung vom statistischen Verhältnis der Spezies).
- [14] Die Flächen der gut getrennten Signale wurden mit  $\pm 1\%$  Genauigkeit bestimmt. Unter Berücksichtigung einer Genauigkeit der Flächenverhältnisse von  $\pm 2\%$  (W. H. Pirkle, S. D. Beare, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5150; W. H. Pirkle, P. L. Rinaldi, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 3217) ergibt sich  $ee$  für die vorliegende Probe zu  $96.0 \pm 0.1\%$ .
- [15] Die Flächen der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale wurden sorgfältig gemessen, wobei der Einfluß von Relaxations- und Nuclear-Overhauser-Effekten eliminiert wurde.

## Stabile Triaziridine\*\*

Von Gerd Kaupp\*, Oswald Dengler, Klaus Burger\* und Silvia Rottegger

Langjährige intensive Bemühungen um die Synthese von Stickstoff-Homocyclen lieferten, abgesehen von aromatischen Pentazolen<sup>[1]</sup>, erst in jüngster Zeit Triaziridine, die sich jedoch bei Raumtemperatur als nicht stabil erwiesen<sup>[2]</sup>. Triaziridine wurden auch als Zwischenprodukte bei der Photoisomerisierung von Aziminen postuliert<sup>[3]</sup>.

Wir berichten jetzt<sup>[4]</sup> über die Synthese von Triaziridinen, die bis mindestens  $80^\circ\text{C}$  stabil sind, durch Belichtung geeignet substituierter Azimine. Dabei wird sowohl der sterische Stabilisierungseffekt von *tert*-Alkylgruppen<sup>[5]</sup> als auch besonders der elektronische von Perfluoralkylgruppen<sup>[6]</sup> auf kleine Ringe genutzt.

Die Edukte 1<sup>[3]</sup> sind aus trifluormethylsubstituierten Azomethiniminen<sup>[7]</sup> und Trifluornitrosomethan durch Dipol-Metathese<sup>[8]</sup> leicht zugänglich. Werden die Azimine 1 mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 253.7$  nm bei Raumtemperatur bestrahlt, so entstehen in sehr guten Ausbeuten die Triaziridine 2, die durch fraktionierende Destillation gereinigt werden können<sup>[9]</sup>.

Die Strukturzuordnung von 2 basiert auf den spektroskopischen Daten: Die für die Azimin-Funktion charakteristische IR-Absorption im Bereich von  $1495-1500\text{ cm}^{-1}$ <sup>[3]</sup>

[\*] Prof. Dr. G. Kaupp, Dr. O. Dengler  
Fachbereich Chemie - Organische Chemie - der Universität  
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg  
Prof. Dr. K. Burger, Dipl.-Chem. S. Rottegger  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.