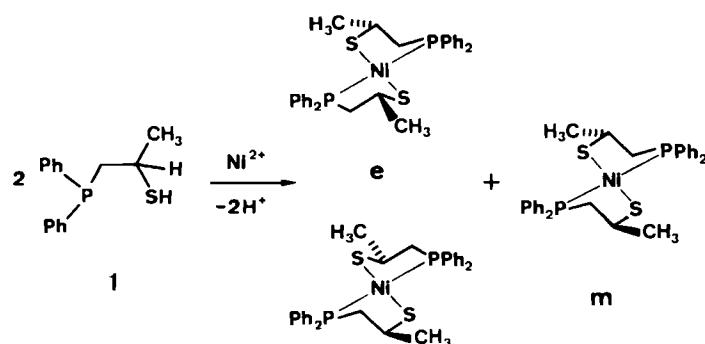


Wenn $h \approx 0$, vereinfacht sich Gleichung (1), und für ee gilt Gleichung (3):

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

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^[10]. 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^[11] 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*- $\text{Ni}(1)_2$ ^[12]. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte Singulets bei (a) $\delta = 52.65$ und (b) $\delta = 53.55$ (Solvans siehe oben; ext. H_3PO_4 in CD_2Cl_2) mit einem Intensitätsverhältnis $d = (a)/(b) = 2.0$ (Racemat)^[13], $r = 27$ (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^[14]. Dieses Resultat wurde durch ^1H -NMR-Spektroskopie bestätigt (CDCl_3 , TMS int., $\text{CH}_3: \delta = 1.41$ in **m** und 1.31 in **e**, $J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz; α -Phenyl-H: 8.12 in **m** und 8.00 in **e**)^[15]. 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 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}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^[1], erst in jüngster Zeit Triaziridine, die sich jedoch bei Raumtemperatur als nicht stabil erwiesen^[2]. Triaziridine wurden auch als Zwischenprodukte bei der Photoisomerisierung von Aziminen postuliert^[3].

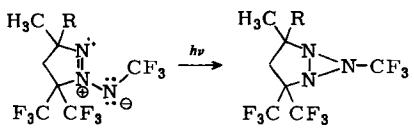
Wir berichten jetzt^[4] über die Synthese von Triaziridinen, die bis mindestens 80°C stabil sind, durch Belichtung geeignet substituierter Azimine. Dabei wird sowohl der sterische Stabilisierungseffekt von *tert*-Alkylgruppen^[5] als auch besonders der elektronische von Perfluoralkylgruppen^[6] auf kleine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

Die Edukte 1^[3] sind aus trifluormethylsubstituierten Azomethiniminen^[7] und Trifluornitrosomethan durch Dipol-Metathese^[8] 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^[9].

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

[*] 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

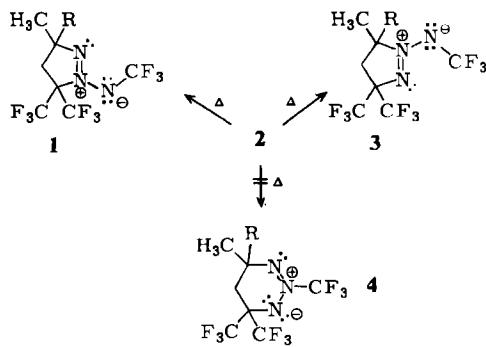
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



a, R = CH₃; b, R = C(CH₃)=CH₂; c, R = C₆H₅

sowie die UV-Absorptionen von **1** bei $\lambda_{\max} = 257$ nm sind verschwunden. Die NMR-Spektren von **2a** (nur ein Isomer) zeigen die magnetische Nichtäquivalenz der an den Fünfring gebundenen Methylgruppen- und Trifluormethylgruppen-Paare [¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃): $\delta = 1.48$ (s, br.; CH₃), 1.52 (s; CH₃); ¹³C-NMR (50.24 MHz; CDCl₃): $\delta = 26.2$ (q, $J_{CF} = 3.3$ Hz; CH₃), 26.8 (s, CH₃); ¹⁹F-NMR (56.43 MHz; CDCl₃, Trifluoressigsäure als externer Standard): $\delta = 8.0$ (q, $J = 10.5$ Hz; CCF₃); 10.5 (q, $J = 10.5$ Hz; CCF₃); 5.7 (s, NCF₃)]. Dieser Befund kann, da das Fünfringsystem intakt geblieben ist (CH₂: $\delta = 2.22$; zum s entartetes AB), nur mit einem Ringschluß der Azimin-Gruppe erklärt werden. Eine NN-Doppelinvolution^[10] lässt sich im Stabilitätsbereich von **2** nicht beobachten. Für **2b** und **2c** (R ≠ CH₃) werden daher Diastereomerengemische (jeweils zwei Isomere) erhalten^[9], die kapillar-gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch identifiziert wurden.

Da Triaziridine^[2,3] wie andere dreigliedrige Heterocyclen Valenzautomere offenkettiger 1,3-Dipole sind^[11], ist auch die Thermolyse von **2** oberhalb 100°C strukturbeweisend. Sie führt durch Bruch jeweils einer der nahezu gleichwertigen peripheren N–N-Bindungen erwartungsgemäß zu **1** und **3**^[9] etwa im Verhältnis 1:1 (auch **3a**–c photolysieren zu **2**, wie UV-analytische Versuche zeigen), während eine Ringerweiterung zum Sechsring-Azimin **4** ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnte. Bei 113.2°C in *n*-Dodecan betragen die Bildungsgeschwindigkeitskonstanten der Azimine (UV-Kinetik) aus **2a**–c $k_1 = 3.34 \times 10^{-4}$, 2.55×10^{-4} bzw. 2.42×10^{-4} s⁻¹. Die Arrhenius-Parameter der Bildung von **1a** + **3a** aus **2a** wurden zu $E^a = 125$ kJ/mol und $\log A = 13$ bestimmt. Demgegenüber zerfällt das in^[2] beschriebene tricyclische Triaziridin ($E^a = 100$ kJ/mol) schon bei Raumtemperatur.



Die Stabilität der Triaziridine **2** ermöglicht eingehende physikalische Untersuchungen an diesem auch theoretisch interessanten Ringsystem (siehe auch^[11]).

Arbeitsvorschrift

1.0 g [3] wird in 50 mL wasserfreiem *n*-Pentan 2 h bei Raumtemperatur unter Argon mit einem Hg-Niederdruckbrenner (Hanau TNN 15) belichtet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Rückflußheizen (ca.

1 h; Badtemperatur 60 °C) wird **2** gegen einen Kühlfinger von –30°C bei 0.1 bis 0.001 Torr in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage destilliert (Luftbad mit Fön-Beheizung) und dabei von geringen Mengen eines Rückstandes (45; 60; 55 mg) getrennt. Man erhält (nicht optimiert) 80% **2a**, 79% **2b** bzw. 85% **2c** in analytischer und spektroskopischer Reinheit [9].

Eingegangen am 30. Oktober 1984,
ergänzt am 1. Februar 1985 [Z 1055]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 85122-33-4; **1b**: 85122-34-5; **1c**: 85122-35-6; **2a**: 95388-86-6; **2b**: 95388-87-7; **2c**: 95388-88-8.

- [1] I. Ugi in A. R. Katritzky, C. W. Rees: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 839.
- [2] L. Hoesch, C. Leuenberger, H. Hilpert, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 2682.
- [3] K. Burger, O. Dengler, A. Gieren, V. Lamm, *Chem.-Ztg.* 106 (1982) 408; O. Dengler, Dissertation, Technische Universität München 1983.
- [4] S. Rottegger, vorgetragen beim 1. Deutschen Fluortag, Königstein, Oktober 1984.
- [5] W. Adam, O. L. Chapman, O. Rodriguez, R. Ruckäschel, P. W. Wojtkowsky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1365.
- [6] D. M. Lemal, L. H. Dunlap, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6562.
- [7] K. Burger, W. Thenn, R. Rauh, H. Schickaneder, A. Gieren, *Chem. Ber.* 108 (1975) 1460.
- [8] K. Burger, H. Schickaneder, C. Zettl, *Angew. Chem.* 89 (1977) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 54.
- [9] Für alle Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor.
- [10] M. Kaftory, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3832.
- [11] Dreiringe, die mindestens ein Heteroatom mit freiem Elektronenpaar enthalten, können sich prinzipiell thermisch und photochemisch zu 1,3-Dipolen öffnen. Beim Triaziridin **2a** gelang uns erstmals auch die photochemische Ringöffnung zu den 1,3-Dipolen **1a** und **3a** durch Gasphasenphotolyse ($\lambda = 184.9$ nm).

Vollständige ¹³C-NMR-Signalzuordnung und Strukturbestimmung von Corrinoiden durch 2D-INADEQUATE und 2D-¹³C,¹H-NMR-Verschiebungskorrelationen über ⁿJ(C,H)

Von Reinhard Benn* und Richard Mynott

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Strukturaufklärung von Corrinoiden^[1,2] gründete sich bislang auf Röntgen-Strukturanalysen oder aufwendige chemische Synthesen und Reaktionen sowie auf spektroskopische Untersuchungen. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Corrinoiden sind zwar informationsreich, aber infolge der vielen gleichartigen Struktureinheiten haben deren Signale ähnliche chemische Verschiebungen, und eine individuelle Zuordnung einzelner Resonanzen war bislang nur mit umfangreichem Vergleichsmaterial und verschiedenen speziellen NMR-Techniken möglich^[3]. Wir berichten hier über die Anwendung von 2D-NMR-Techniken und zeigen, daß 2D-INADEQUATE^[4] und 2D-¹³C,¹H-NMR-Korrelationsdiagramme^[4] über ⁿJ(C,H) die geeigneten Methoden für eine direkte, schnelle, zuverlässige und selbst-konsistente Zuordnung aller ¹³C-Resonanzen und die Strukturbestimmung von Corrinen sind.

Cobybinsäureheptamethylester **1**^[5], formal mit Co¹, ist in Benzol gut löslich; von einer gesättigten Lösung konnte bei 100.6 MHz ein 2D-INADEQUATE-Spektrum erhalten werden. Obwohl die Resonanzen der 52 inäquivalenten C-Atome von **1** über einen Spektralbereich von mehr als 17 kHz verteilt sind und die ¹J(C,C)-Kopplungskonstanten zwischen 30 und 80 Hz liegen^[6], gelang es, ausgehend von der trivialen Zuordnung der Signale der C-Atome 1, 10 und 19 die restlichen C-Atome mit Ausnahme der der Methoxygruppen zu identifizieren (Abb. 1).

[*] Dr. R. Benn, Dr. R. Mynott

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr