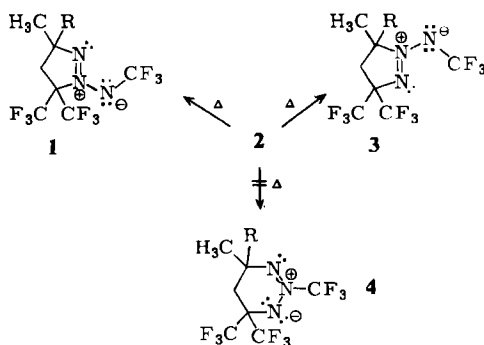


1, **2**
a, R = CH₃; **b**, R = C(CH₃)=CH₂; **c**, R = C₆H₅

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-Doppelinversion^[10] läßt sich im Stabilitätsbereich von **2** nicht beobachten. Für **2b** und **2c** (R ≠ CH₃) werden daher Diastereomergemische (jeweils zwei Isomere) erhalten^[9], die kapillar-gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch identifiziert wurden.

Da Triaziridine^[2,3] wie andere dreigliedrige Heterocyclen Valenztautomere 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 **1** [**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 Rückflußerhitzen (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 Föhn-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. Rucktäschel, 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 ¹J(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 ¹J(C,H) die geeignetsten Methoden für eine direkte, schnelle, zuverlässige und selbst-konsistente Zuordnung aller ¹³C-Resonanzen und die Strukturbestimmung von Corrinen sind.

Cobyrinsäureheptamethylester **1**^[5], formal mit Co^I, 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

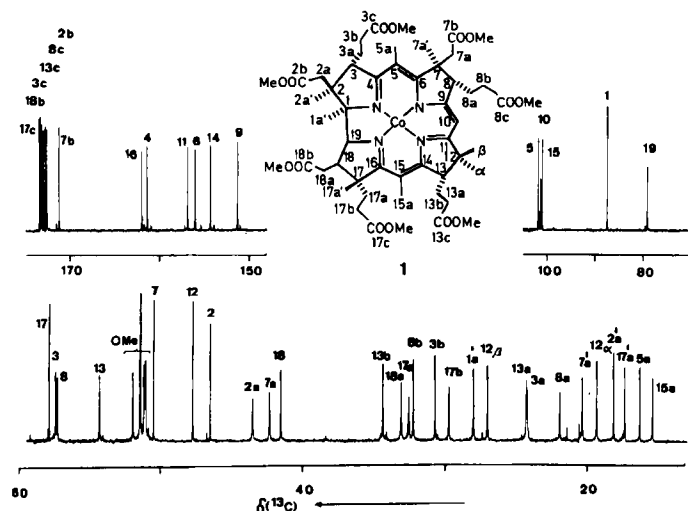


Abb. 1. Struktur von 1 sowie sein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 100.6 MHz (Benzol, ca. 40 Gew.-%, Probenvolumen ca. 3 mL).

Mittels der ^{13}C -Satelliten der olefinischen C-Atome 16, 4, 11, 6, 14 und 9 (Abb. 2) findet man deren jeweilige nächste Nachbarn (15, 17; 3, 5; 10, 12; 5, 7; 13, 15; 8, 10).

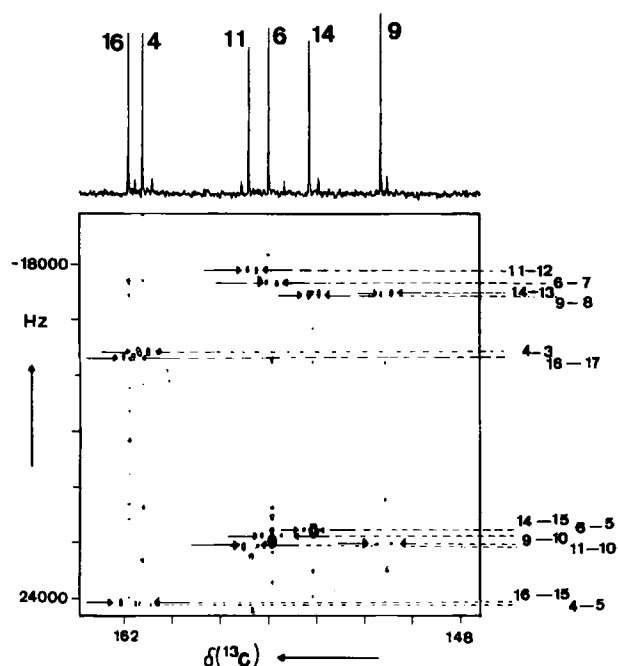


Abb. 2. Ausschnitt aus dem 100.6 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 1 (Abb. 1) (oben). Ausschnitt aus dem 100.6 MHz-2D-INADEQUATE-Spektrum derselben Probe von 1 (Datenmatrix $4\text{ K} \times 256$, optimiert für $^1J(\text{C},\text{C}) = 54\text{ Hz}$, Repetitions-Delay 1 s, 768 Akkumulationen je Spektrum, Gesamtdauer 60 h) (unten).

Die ^{13}C -Satelliten dieser Signale liefern schließlich die Verknüpfung der Gerüst-C-Atome 1–19. Hiernach können über $^1J(\text{C},\text{C})$ die Signale der restlichen C-Atome mit Ausnahme der der Methoxygruppen zugeordnet werden. Diese konnten jedoch aus dem 2D- $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -NMR-Diagramm unter Ausnutzung der $^3J(\text{C},\text{H})$ -Fernkopplungskonstanten zu ihren jeweilig zugehörigen Carbonyl-C-Atomen zugeordnet werden (vgl. Abb. 3).

Aus den Singulett der acht weiteren Methylprotonen können ebenfalls über $^nJ(\text{C},\text{H})$ die von den Protonen über zwei und drei Bindungen entfernten C-Atome identifiziert

werden, denn aus den Kreuzpeaks, die von Kopplungen einzelner Kohlenstoffatome mit verschiedenen Protonen stammen, lassen sich die Beziehungen im Gerüst und die Zuordnungen ableiten. Die aus beiden 2D-NMR-Techniken unabhängig voneinander (ohne Identifizierung der ^1H -Verschiebungen) gewonnenen Zuordnungen stimmen überein (Tabelle 1).

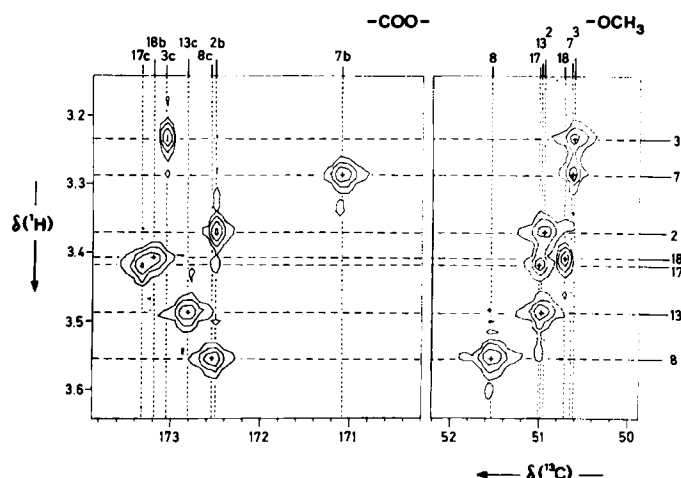


Abb. 3. Ausschnitt aus dem 75.5 MHz- $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -NMR-korrelierten Spektrum von 1 (x-Achse $\delta(^{13}\text{C})$, y-Achse $\delta(^1\text{H})$, Datenmatrix $4\text{ K} \times 512$ optimiert für $^nJ(\text{C},\text{H}) = 12$). Dargestellt sind die Signale der Carbonyl- und O- CH_3 -Gruppen, die zu den gleichen Methoxyprotonen koppeln.

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Verschiebungen von 1 ($[\text{D}_6]$ Benzol, Standard internes TMS, 310 K). Numerierung der C-Atome vgl. Abb. 1.

C-Atom	δ	C-Atom	δ	C-Atom	δ
1	87.46	1a'	27.96	2b	172.61
2	46.29	2a'	18.16	2OMe	51.12
3	57.20	2a	43.33	3c	173.15
4	161.33	3a	24.21	3OMe	50.76
5	101.87	3b	30.65	7b	171.22
6	155.98	5a	16.34	7OMe	50.81
7	50.27	7a'	20.33	8c	172.72
8	57.08	7a	42.15	8OMe	51.66
9	151.24	8a	21.91	13c	172.94
10	101.34	8b	32.17	13OMe	51.12
11	156.82	12 α	19.32	17c	173.42
12	47.52	12 β	26.97	17OMe	51.16
13	54.08	13a	24.27	18b	173.29
14	154.27	13b	34.30	18OMe	50.88
15	101.04	15a	15.45		
16	161.93	17a'	17.37		
17	57.63	17a	32.48		
18	41.38	17b	29.70		
19	79.14	18a	32.99		

Diese Ergebnisse zeigen, daß mit 2D-NMR-Techniken eine vollständige Zuordnung aller ^{13}C -Signale sowie die Strukturaufklärung von Corrinoiden möglich ist. Zwar ist die 2D-INADEQUATE-Methode direkter und benötigt keine weitere Vorinformation, erfordert aber größere gelöste Substanzmengen und längere Meßzeiten. Die 2D- $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -NMR-Korrelations-Technik aufgrund der $^nJ(\text{C},\text{H})$ -Kopplungskonstanten führt ebenfalls zum Ziel. Diese ist um so effektiver, je mehr unaufgespaltene Methylsignale im ^1H -NMR-Spektrum vorhanden sind. Die Modulationen der Kreuzpeaks infolge H,H-Kopplungen sind dann gering und Magnetisierungsabfall infolge der bei kleineren $^nJ(\text{C},\text{H})$ -Kopplungskonstanten längeren Intervalle in der Pulsfolge ist selbst bei Verwendung der Standard-Pulsfolge nicht kritisch^[7]. Vergleicht man die Verschiebungen für 1

mit denen des entsprechenden Dicyano-Co^{III}-corrins **2**, so sind erhebliche Unterschiede festzustellen^[8]. Entsprechendes findet man bei Eingriffen am Corrin-Gerüst: Selbst die Resonanzen weit von der Position der Änderung entfernter C-Atome können dabei beträchtlich verschoben werden^[9]. Dies kann mit Konformationsänderungen im Gerüst gedeutet werden. Hieraus folgt, daß konventionelle Zuordnungsmethoden, wie Korrelation zwischen verwandten Systemen, die beispielsweise bei Steroiden angewendet wurden, für Corrinoiden nicht nur weit zeitaufwendiger sind, sondern darüber hinaus auch zu Fehlinterpretationen führen können.

Eingegangen am 12. November 1984,
in veränderter Fassung am 17. Januar 1985 [Z 1065]

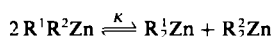
- [1] D. Dolphin: *B₁₂*, Bd. 1, 2, Wiley Interscience, Chichester 1982.
[2] R.-P. Hinze, W. Schaer, H. H. Inhoffen, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 165, zit. Lit.
[3] a) Ausführliche ¹³C-NMR-Untersuchungen an Corrinoiden finden sich in L. Ernst, Habilitationsschrift, Technische Universität Braunschweig 1980; b) *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 376; c) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1984, 2267.
[4] Zu 2D-INADEQUATE vgl. A. Bax, R. Freeman, T. A. Frenkiel, M. H. Levitt, *J. Magn. Reson.* 43 (1981) 478; zu 2D-¹³C, ¹H-NMR vgl. A. A. Maudsley, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 50 (1977) 368; für eine Übersicht über 2D-NMR vgl. R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 350.
[5] **1** wird durch Reduktion von Dicyanocobyrinsäureheptamethylester **2** hergestellt: H. H. Inhoffen, G. Wilke, unveröffentlicht.
[6] P. E. Hansen, *Annu. Rep. NMR Spectrosc. A11* (1981) 66; V. Wray, P. E. Hansen, *ibid.* A11 (1981) 99.
[7] Über eine modifizierte Pulsfolge für 2D-¹³C, ¹H-korrelierte Spektren berichteten H. Kessler, C. Griesinger, J. Lautz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 444. Sind konzentrierte Proben verfügbar, so ist die INADEQUATE-Pulsfolge anwendbar. Da diese a priori kürzer ist, waren Intensitätsverluste infolge Relaxation im Falle von **1** vernachlässigbar.
[8] Die ohne Kenntnis der Protonenzuordnungen aus den ¹³C, ¹H-2D-NMR-Spektren über ¹³C-Signal-Zuordnungen für **2** stimmen mit den in [3] angegebenen überein. In **2** sind die Resonanzen der C-Atome 1, 8, 10 und 19 um 5,0, 3,1, 10,3 bzw. 4,5 sowie die der C-Atome 4, 6, 9, 11, 14, 16 zwischen -10 und -2 ppm gegenüber denen in **1** verschoben.
[9] In Analogie zur Thermolyse von **2** (vgl. L. Ernst, G. Holze, H. H. Inhoffen, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 198) erhält man aus **1** 7-Descarboxymethyl-7,8-didehydrocobyrrinsäurehexamethylester **3**. In **3** sind selbst die Signale der von der Stelle der Eliminierung weiter entfernten C-Atome 18, 19 und **1** noch um $\delta = 2,0, 3,4$ bzw. 4,3 gegenüber denen von **1** verschoben.

¹³C-NMR-Spektroskopie gemischter Dialkylzinkverbindungen mit prochiralen Alkylresten

Von Richard Mynott*, Barbara Gabor, Herbert Lehmkuhl und Ingo Döring

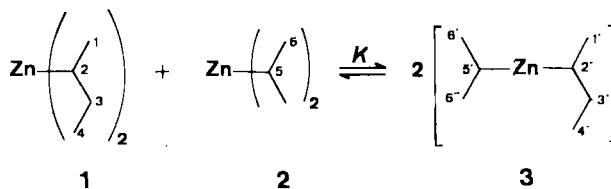
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Existenz gemischter Diorganozinkverbindungen R¹R²Zn ist umstritten. Nach Job und Reich^[1] findet ein schneller Organoaustausch statt und es entstehen die symmetrischen Verbindungen R₂Zn und R₂Zn. Nach anderen Arbeiten^[2-5] sind die gemischten Diorganozinkverbindungen isolierbar; sie bilden die symmetrischen Spezies nur langsam oder beim Erwärmen^[2]. Nach jüngsten massenspektroskopischen und calorimetrischen Untersuchungen liegt ein Gleichgewicht zwischen symmetrischen und unsymmetrischen Verbindungen vor^[6].



[*] Dr. R. Mynott, Ing.-Grad. B. Gabor, Prof. Dr. H. Lehmkuhl, Dipl.-Chem. I. Döring
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Die gemischten Diorganozinkverbindungen konnten nun ¹³C-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.



In den ¹³C-NMR-Spektren von Dialkylzinkverbindungen mit chiralen Alkylgruppen sind die Signale aufgespalten; dies wird dem Vorliegen von Diastereoisomeren zugeschrieben. Von Bis(*sec*-butyl)zink **1**^[7] existieren zwei Diastereomerenpaare. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **1** wird daher eine Aufspaltung für alle C-Atome bei -30°C (Abb. 1a) beobachtet.

Um eine gemischte Verbindung mit zwei strukturell unterschiedlichen Alkylgruppen und nicht mit Resten, die sich nur in ihrer Konfiguration unterscheiden, nachzuweisen, wurde Bis(isopropyl)zink **2** als zweite Verbindung ausgewählt. Das ¹³C-NMR-Spektrum von reinem **2**^[7] in [D₈]Tetrahydrofuran (THF) (Abb. 1b) zeigt nur eine Methylresonanz, da die Methylgruppen enantiotop sind. Die Methyl-C-Atome sollten nur dann zwei Signale zeigen, wenn die Isopropylgruppe ein Teil einer chiralen Verbindung ist (Ausnahme: eingeschränkte Rotation bei tiefen Temperaturen).

Das ¹³C-NMR-Spektrum (-30°C) einer 1:1-Mischung von **1** und **2** (Abb. 1c), die bei Raumtemperatur in [D₈]THF hergestellt wurde, zeigt neben den Resonanzen von **1** und **2** die einer dritten Verbindung, die der gemischten Verbindung **3** zugeschrieben werden. Auffällig ist die Nichtäquivalenz von C6' und C6'' ($\delta = 23,50$ bzw. 23,44)

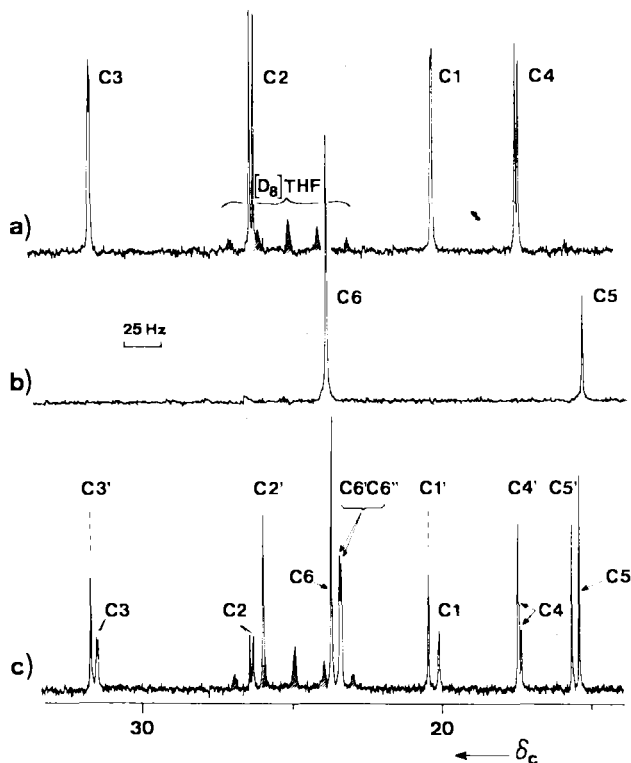


Abb. 1. ¹³C[¹H]-NMR-Spektren (20,1 MHz) von **1**–**3** (-30°C, [D₈]THF). a) Spektrum von **1**. b) Spektrum von **2**. c) Spektrum einer 1:1-Mischung von **1** und **2**; die zusätzlichen Signale sind von **3**.