

mit denen des entsprechenden Dicyano-Co^{III}-corins **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 deutet werden. Hieraus folgt, daß konventionelle Zuordnungsmethoden, wie Korrelation zwischen verwandten Systemen, die beispielsweise bei Steroiden angewendet wurden, für Corrinoide 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]

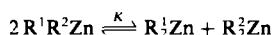
- [1] D. Dolphin: *B12*, Bd. 1, 2, Wiley Interscience, Chichester 1982.
- [2] R.-P. Hinze, W. Schaefer, H. H. Inhoffen, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 165, zit. Lit.
- [3] a) Ausführliche ¹³C-NMR-Untersuchungen an Corrinoiden finden sich in L. Ernst, Habilitationsschrift, Technische Universität Braunschweig 1980; b) *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 376; c) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 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. Maudslay, 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.* A 11 (1981) 66; V. Wray, P. E. Hansen, *ibid.* A 11 (1981) 99.
- [7] Über eine modifizierte Pulsfolge für 2D-¹³C,¹H-korrelierte Spektren berichtet 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 ¹J(C,H) gewonnenen 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-dihydrocobicyrinsäurehexamethylester **3**. In **3** sind selbst die Signale der von der Stelle der Eliminierung weiter entfernten C-Atome 18, 19 und 1 noch um δ=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

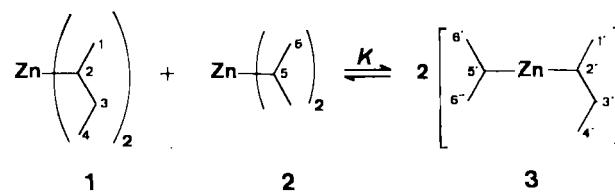
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Existenz gemischter Diorganozinkverbindungen R^1R^2Zn ist umstritten. Nach Job und Reich^[1] findet ein schneller Organoaustausch statt und es entstehen die symmetrischen Verbindungen R_2^1Zn und R_2^2Zn . 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 Methyleresonanz, 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)

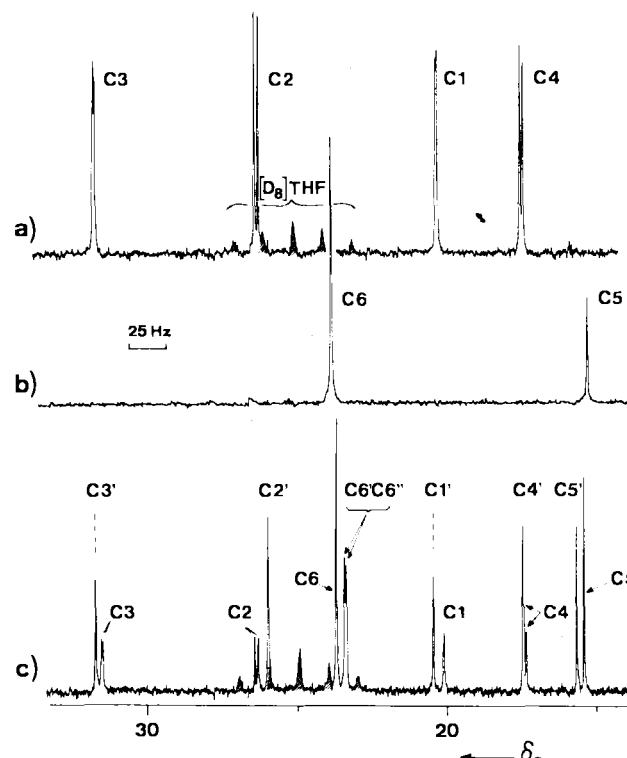


Abb. 1. ¹³C(¹H)-NMR-Spektren (20.1 MHz) von **1**–**3** (-30°C, [D₈]THF). a) Spektrum von **1**. b) Spektrum von **2**. c) Spektrum einer 1:1-Mischung von **1** und **2**; die zusätzlichen Signale sind von **3**.

der Isopropylgruppe^[8] (Numerierung wie im Formelschema). Das beweist, daß die Isopropylzinkgruppe an einen chiralen Rest gebunden ist. Nach dem Intensitätsverhältnis der Signale liegen **1**, **2** und **3** im Molverhältnis 0.27 : 0.40 : 0.33 vor; daraus berechnet sich $K = 1.0$.

Die 25.2 MHz-¹³C-NMR-Spektren von reinem **1** in [D₆]THF oder [D₆]Toluol wurden zwischen -80 und 35°C registriert. Bei hohen Temperaturen wird die Aufspaltung der Signale schwächer, die Resonanzen von C2, C3 und C4 (Numerierung wie im Formelschema) der Diastereoisomere konnten bei 35°C in [D₆]THF jedoch noch aufgelöst werden. Eine Analyse der Linienform der durch Austausch modifizierten Resonanzen zur Berechnung thermodynamischer Parameter konnte nicht durchgeführt werden, da die Trennung entsprechender Signalpaare stark von der Temperatur abhängt. Jedoch ergibt die Aufspaltung von 0.8 Hz für C3 bei 35°C $k < 4\text{s}^{-1}$ ^[19]. In [D₆]Toluol waren die Aufspaltungen schwächer ($\Delta\delta < 0.06$), sie nehmen mit zunehmender Temperatur ab und werden oberhalb 20°C nicht aufgelöst.

Eingegangen am 15. November 1984,
in veränderter Fassung am 18. Januar 1985 [Z 1070]

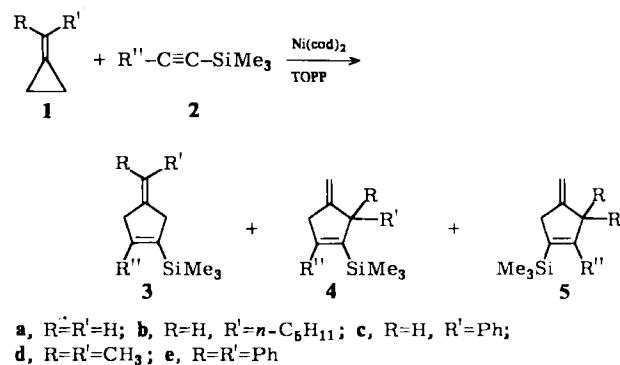
- [1] A. Job, R. Reich, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1923, 1414, 1426.
- [2] E. Krause, W. Fromm, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 59 (1926) 931.
- [3] M. H. Abraham, J. A. Hill, *J. Organomet. Chem.* 7 (1967) 23.
- [4] N. I. Sheverdina, I. E. Paleeva, K. A. Kocheshkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1967, 587; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 1967, 565.
- [5] K. A. Kocheshkov, N. I. Sheverdina, I. E. Paleeva, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1963, 1471.
- [6] H. Nehl, W. Scheidt, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [7] **1** und **2** wurden aus den entsprechenden Alkylmagnesiumhalogeniden in Ether hergestellt. Ausbeuten nach Vakuumdestillation: 65 bzw. 64%; siehe auch K. Nützel in: *Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie*, Vol. 13/2a, Thieme, Stuttgart 1973, S. 592.
- [8] ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL 100 15A oder Bruker WP 80 FT (25.2 bzw. 20.1 MHz), δ (20.1 MHz, [D₆]THF, -30°C) relativ int. TMS. **1**: $\delta = 31.68, 31.62$ (C3); 26.54, 26.43 (C2); 20.12, 20.10 (C1); 17.40, 17.30 (C4). - **2**: $\delta = 23.79$ (C6); 15.38 (C5). - **3**: $\delta = 31.87$ (C3'); 26.08 (C2'); 23.50, 23.44 (C6', C6''); 20.47 (C1'); 17.43 (C4'); 15.62 (C5').
- [9] Der Austauschprozeß der Diastereoisomere in reinem **1** ist nicht ein reiner Platzwechsel, weil nicht alle Transferreaktionen zu einer geänderten Umgebung einer Alkylgruppe führen; z. B. führt der Austausch zwischen zwei Molekülen in *RR*-Konfiguration zu keiner Änderung der Umgebung der Alkylgruppen, während der Austausch zwischen *RR*- und *RS*-Molekülen die Umgebung von zwei Alkylgruppen ändert. Insgesamt ist die Austauschrate von Molekülen mit Veränderung der Umgebung (z. B. *RR* → *RS*) halb so groß wie die totale Alkylaustauschrate. Da die zwei Signale von C3 aufgelöst werden ($\Delta\nu = 0.8$ Hz), muß die beobachtete Austauschrat geringer sein als die bei Koaleszenz ($k = 2.2\Delta\nu$), so daß die wirkliche Austauschrat geringer als 4s^{-1} ist. Die Aktivierungsenergie für den Alkylaustausch ist daher größer als 72 kJ/mol.

4-Methylen-1-cyclopentene aus Methylencyclopropanen und Alkinyl-trimethylsilanen

Von Paul Binger*, Qi-Hao Lü und Petra Wedemann
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

[3 + 2]Cycloadditionen haben sich in letzter Zeit immer mehr als direkter Zugang zu Cyclopentanen durchgesetzt^[11]. Als Quelle für die hierzu benötigte C₃-Einheit sind die auch in größeren Mengen leicht zugänglichen Methylencyclopropane **1**^[2] besonders geeignet. So lassen sich z. B. aus **1** und elektronenarmen Olefinen je nach verwendeten Ni⁰- oder Pd⁰-Katalysatoren regioselektiv 2,3- und 3,4-disubstituierte Methylencyclopentane gewinnen^[3,4].

* Priv.-Doz. Dr. P. Binger, Q.-H. Lü, P. Wedemann
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr



Wir konnten nun an Triorganophosphit-haltigen Ni⁰-Katalysatoren auch derartige Additionen von **1** an Alkine zu 4-Methylen-1-cyclopentenen **3–5** durchführen; besonders geeignet sind Alkinylsilane wie **2** (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ni(cod)₂/Tris(*o*-phenylphenyl)phosphit (TOPP)-katalysierte Addition von **1** an **2** [a].

Nr.	1	2 R''	Ausbeute [b] [%]	3 [c]	4 [c]	5 [c]
1	c	SiMe ₃	41 [62]	—	—	100%
2	d	SiMe ₃	50 [62]	—	—	100%
3	e	SiMe ₃	71 [84]	48%	—	52%
4	b	CH ₃	82 [89]	12% [d]	63%	25%
5	a	C ₂ H ₅	48 [75]	—	—	—
6	d	C ₂ H ₅	88 [88]	—	85%	15%
7	e	C ₂ H ₅	92 [92]	60%	24%	16%
8	a	CH ₂ OSiMe ₃	59 [74]	—	—	—
9	d	CH ₂ OSiMe ₃	82 [82]	6%	60%	34%
10	e	CH ₂ OSiMe ₃	90 [90]	53%	2%	45%
11	a	CO ₂ CH ₃	72 [72]	—	—	—
12	b	CO ₂ CH ₃	65 [95]	25% [d]	22%	53%
13	c	CO ₂ CH ₃	60 [85]	31%	28%	41%
14	d	CO ₂ CH ₃	64 [75]	41%	21%	38%
15	e	CO ₂ CH ₃	63 [79]	100%	—	—

[a] 1 mmol Ni(cod)₂, 1 mmol TOPP, 50 mmol **1**, 50 mmol **2**; 5–8 h, 80°C; die Versuche mit **1a** wurden in einem V4A-Stahl-Autoklaven durchgeführt, die mit **1b**–**1e** in Glaskolben. [b] Berechnet auf eingesetztes [umgesetztes] Alkin. Daneben entstehen nichtdestillierbare Oligomere unbekannter Zusammensetzung. [c] Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalysen und ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren charakterisiert. [d] Zwei Isomere.

Mit 1-Alkinen oder Dialkylacetylenen lassen sich entsprechende Reaktionen auch durchführen, jedoch konnten bisher Nebenreaktionen wie Oligomerisierung bei 1-Alkinen und Cotri- und -tetramerisierung bei Dialkylacetylenen nicht vermieden werden. Dagegen cyclotrimerisieren Alkine mit elektronenziehenden Resten wie Propiolsäureester oder Acetylendicarbonsäureester so schnell, daß eine Addition an **1** nicht mehr eintritt.

Die hier geschilderten Additionen von **1** an **2** zeigen einige bemerkenswerte Unterschiede gegenüber analogen Reaktionen von **1** mit Alkenen an den gleichen oder ähnlichen Ni⁰-Katalysatoren. So cyclocodimerisieren alle eingesetzten Methylencyclopropane mit Alkinylsilanen, unabhängig von der Zahl und der Art der Substituenten an beiden Edukten, unter Öffnung der distalen Dreiringbindung. Bei den Cycloadditionen von **1a** mit elektronenarmen Olefinen hängt es dagegen von den Gruppen am Olefin ab, ob die zur C=C-Bindung benachbarte oder die distale σ-Bindung von **1a** geöffnet wird^[3b]; hingegen reagieren die an der C=C-Bindung substituierten Methylencyclopropane **1b**–**1e** immer unter Öffnung der distalen Dreiringbindung.