

Arbeitsvorschrift

Die Lösung von 10 mmol Diazoacetamid **1a–d** [1] in 30 mL Toluol oder Xylol (siehe Tabelle 1) wird einige Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in Diethylether auf, kühlt, reibt an und isoliert die kristallinen Indol-Derivate **2**, **3**, **6a** und **6b** durch Absaugen (Solvens, Reaktionszeiten und Ausbeuten siehe Einzelbeispiele in Tabelle 1).

Eingegangen am 14. August,
ergänzte Fassung am 20. Oktober 1989 [Z 3499]

- [1] Synthese von **1**: 2,2,6-Trimethyl-1,3-dioxin-4-on liefert mit sekundären Aminen Acetoacetamide (69–96%), die sich mit Tosylazid oder mit Mesylazid in Gegenwart von Triethylamin in die Diazoverbindungen **1** (44–63%) überführen lassen.
- [2] M. P. Doyle, M. S. Shanklin, H. Q. Pho, S. N. Mahapatro, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 1017.
- [3] Zusammenfassungen: M. P. Doyle, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 348; *Chem. Rev.* **86** (1986) 919; G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **137** (1987) 75.
- [4] Zusammenfassungen: B. Eistert, M. Regitz, G. Heck, H. Schwall in E. Müller (Hrsg.): *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. XI/4, Thieme, Stuttgart 1968, S. 473 ff.; M. Regitz, K. Korobizina, L. L. Rodina in F. Zymalkowsky (Hrsg.): *Methodicum Chemicum*, Bd. 6, Thieme, Stuttgart 1975, S. 253 ff.; D. S. Wulfman, G. Linstrumelle, C. F. Cooper in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Diazonium and Diazo Group*, Wiley, New York 1978, S. 764 ff.
- [5] Auch bei der Photolyse von **1c** (10 mmol in 150 mL Benzol, 2,5 h bei Raumtemperatur; Labortauchlampe TQ 150 der Fa. Heraeus) wird ausschließlich **6a** (22% Ausb.) isoliert.
- [6] Der Bildung des Zwitterions **4** könnte eine intramolekulare Cyclopropanierung des Carbenzentrums am π -System zwischen *ipso*- und *ortho*-C-Atom vorgelagert sein. Das so erhaltene Norcaradien mit ankondensiertem β -Lactam-Teil sollte dann aus Spannungsgründen die zentrale σ -Bindung heterolytisch unter Bildung von **4** öffnen.
- [7] Es liegt nahe, diese Zwitterionen **4** auch als Zwischenprodukte auf dem Weg zu den Indol-Derivaten **2** und **3** zu formulieren.

Kernspinpolarisation während chemischer Reaktionen mit Orthowasserstoff, NMR-spektroskopisch untersucht**

Von Joachim Bargon*, Jörg Kandels und Klaus Woelk

Seit der Entdeckung des CIDNP-Phänomens^[1, 2] sind Kernspinpolarisationseffekte in NMR-Experimenten während chemischer Reaktionen stets mit radikalischen Zwischenschritten in Verbindung gebracht worden^[3]. Bowers und Weitekamp^[4, 5] zeigten jedoch, daß sehr ähnliche Phänomene auch bei chemischen Reaktionen mit spinpolarisiertem molekularem Wasserstoff beobachtet werden können. Die Ursache einer NMR-spektroskopisch festgestellten Kernspinpolarisation ist also nicht eindeutig. Tatsächlich wurden in der Vergangenheit NMR-Polarisationssignale während der Hydrierung mit Organometallkatalysatoren gefunden^[6] und manchmal fälschlicherweise als CIDNP-Effekte interpretiert^[7]. Im folgenden stellen wir eine Methode vor, die die Ursache der Kernspinpolarisation auf experimentelle Weise klärt, indem die beiden Wasserstoffisomere (d. h. Ortho- und Parawasserstoff) getrennt eingesetzt werden.

Bisher wurden Kernspinpolarisationen bei Hydrierungen ausschließlich mit Parawasserstoff untersucht, was zu Namensgebungen wie PASADENA (Parahydrogen And Syn-

thesis Allows Dramatically Enhanced Nuclear Alignment)^[5] oder PHIP (Para Hydrogen Induced Polarization)^[8, 9] führte. Wir haben diesen Effekt nun sowohl mit Ortho- als auch mit Parawasserstoff studiert^[10].

Molekularer Wasserstoff enthält zwei Protonen mit Kernspin $I = 1/2$. Diese Spins koppeln entweder zum Gesamtspin 1 (Kernspin-Triplettzustand im Orthowasserstoff) oder zum Gesamtspin 0 (Kernspin-Singulettzustand im Parawasserstoff). Der Energieunterschied zwischen den beiden Spinisomeren ist bei Raumtemperatur vernachlässigbar klein. Aufgrund der dreifachen Entartung des Triplettzustandes beträgt das Mischungsverhältnis bei Raumtemperatur 75% Ortho- zu 25% Parawasserstoff. Hydrierung mit H_2 in diesem Mischungsverhältnis führt zu Zwischen- und Endprodukten, deren NMR-Signale durch die geringe thermische Besetzungsdifferenz ($\Delta N/N \approx 10^{-5}$) der Kernspinzustände im Magnetfeld charakterisiert sind.

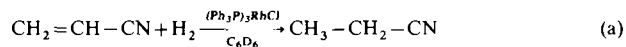
Wird dagegen nur mit einem der beiden Spinisomere – z. B. Parawasserstoff – hydriert, so können in den Zwischen- und Endprodukten nur die Kernspinzustände besetzt werden, die bezüglich der übertragenen Protonen Singulett-Charakter aufweisen. Alle anderen Zustände bleiben unbesetzt. Diese enorme Besetzungsdifferenz führt zu starken Emissions- und Absorptionssignalen im NMR-Spektrum.

Zur Anreicherung von Orthowasserstoff wurde ausgenutzt, daß die beiden Spinisomere bei tiefen Temperaturen unterschiedlich stark auf Oberflächen adsorbieren (Theorie des gehinderten Rotators^[11]). Mit Aluminiumoxid als diamagnetischem Adsorber läßt sich daher bei 77 K Orthowasserstoff gaschromatographisch anreichern^[12]. Diese Methode lieferte ein Mischungsverhältnis von etwa 80% Ortho- zu 20% Parawasserstoff.

Zur Anreicherung von Parawasserstoff wurde ausgenutzt, daß sich in Gegenwart eines paramagnetischen Adsorbers (Aktivkohle) das thermische Gleichgewicht zwischen Ortho- und Parawasserstoff einstellt. Bei tiefen Temperaturen wird daher Parawasserstoff als die energetisch günstigere Form angereichert^[13]. Bei 77 K erhielten wir so ein Mischungsverhältnis von etwa 46% Ortho- zu 54% Parawasserstoff.

Bestimmt wurde das Mischungsverhältnis durch Differenzmessung mit zwei Wärmeleitfähigkeitszellen, da sich die spezifischen Wärmen der beiden Spinisomere bei tiefen Temperaturen (77 K) meßbar unterscheiden^[14].

Der auf diese Weise angereicherte Wasserstoff wurde durch eine Kapillare direkt in das Probenröhrchen eines 1H -NMR-FT-Spektrometers (80 MHz) eingepipetiert und hydrierte dort Acrylnitril am Wilkinson-Katalysator Tris(triphenylphosphan)chlororhodium(I), gelöst in $[D_6]Benzol$ [Gl. (a)].



Aus kinetischen Gründen ist das Polarisationsignal des Reaktionsproduktes Propionitril erst nach 30 s konstanter Einperlgeschwindigkeit maximal. Aufeinanderfolgende NMR-Pulse müssen dementsprechend zeitlich getrennt werden. Das Ergebnis der NMR-Untersuchungen ist in Abbildung 1 zusammengefaßt.

Abbildung 1a zeigt das Polarisationsignal von Propionitril während der Hydrierung mit angereichertem Orthowasserstoff, Abbildung 1b das komplementäre für angereicherten Parawasserstoff. Der Vergleich dieser beiden Spektren ergibt, daß die Reihenfolge von Emission und Absorption vertauscht ist. Das Intensitätsverhältnis der beiden Spektren schwankt zwischen 1:4 und 1:5.

Dieser Befund wird folgendermaßen erklärt: Bei Hydrierungen nehmen Ortho- und Parawasserstoff unabhängig voneinander an der Reaktion teil. In einem Gedankenexperi-

[*] Prof. Dr. J. Bargon, Dipl.-Phys. J. Kandels, Dipl.-Chem. K. Woelk
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Wegelerstraße 12, D-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Professoren Dr. W. Keim, Technische Hochschule Aachen, Dr. U. Nagel, Universität Tübingen, Dr. H. Hoberg, Max-Planck-Institut Mülheim a. d. Ruhr, und Dr. M. Dosièrè, Universität Mons, Belgien, für wertvolle Diskussionen.

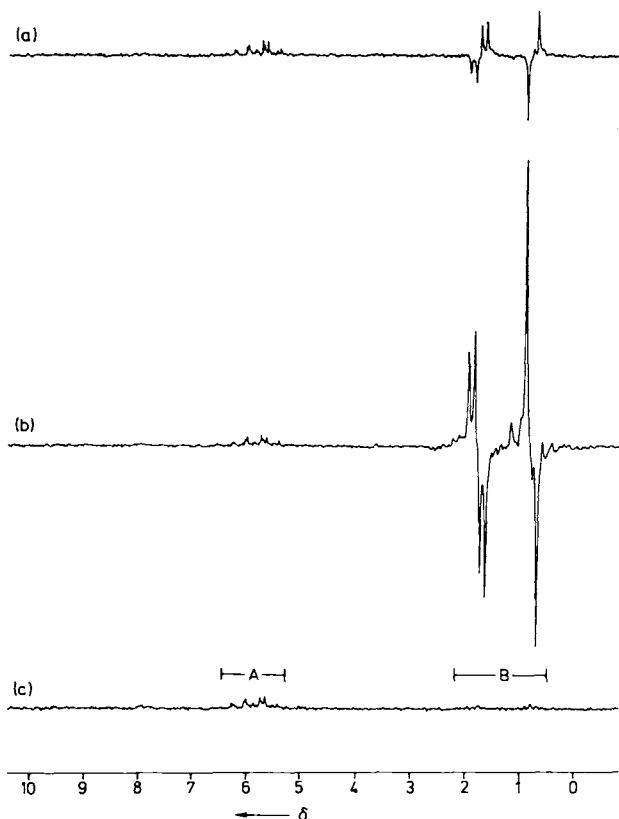


Abb. 1. 20 mg Wilkinson-Katalysator und 200 μ L Acrylnitril in 1 mL C_6D_6 gelöst; NMR-Spektren bei 80 MHz mit einem 45° -Puls; A = Acrylnitril; B = Propionitril; NMR-Puls nach 30 s Hydrierung mit (a) angereichertem Orthowasserstoff (I_{ortho}) und (b) angereichertem Parawasserstoff (I_{para}). (c) NMR-Puls einige Minuten nach Abbruch der Hydrierung. Das Propionitril-Kernspinsystem ist relaxiert, und übrig bleibt das schwache thermische Signal $I_{thermisch}$.

ment erhält man daher die Gesamtintensität I des NMR-Signals des Reaktionsproduktes additiv aus zwei entsprechend den prozentualen Anteilen von Ortho- und Parawasserstoff gewichteten Teilintensitäten. Für die Hydrierung mit Wasserstoff im thermischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur (75% Ortho- und 25% Parawasserstoff) ergibt sich Gleichung (b).

$$I_{thermisch} = 1/4 I_{para} + 3/4 I_{ortho} \quad (b)$$

Der Besetzungsunterschied der Kernspinniveaus, der dem Signal $I_{thermisch}$ zugrunde liegt, folgt der Boltzmann-Verteilung, ist also um einige Größenordnungen kleiner (ca. 10^{-5}) als der Besetzungsunterschied, der den Signalen I_{para} und I_{ortho} zugrunde liegt, und daher vernachlässigbar (siehe Abb. 1 c). Daraus folgt Gleichung (c).

$$I_{ortho} = -1/3 I_{para} \quad (c)$$

Diese Gleichung gilt nur für reinen Ortho- oder reinen Parawasserstoff. Für die experimentell zugänglichen Mischungsverhältnisse (Wärmeleitfähigkeitsmessung) muß sie erweitert werden, und man erhält ein Intensitätsverhältnis zwischen 1:5 und 1:6. Dies stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Intensitätsverhältnis der experimentellen Spektren überein.

Das komplementäre Verhalten der beiden Spinisomere bei Hydrierungen ist nach den obigen Betrachtungen unabhängig von der Stärke des angelegten Magnetfeldes und somit auch für Hydrierungen gültig, die außerhalb des NMR-

Spektrometers durchgeführt werden, wobei allerdings andere Polarisationsmuster auftreten^[15].

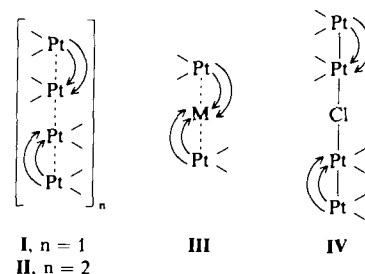
Eingegangen am 20. Juni 1989 [Z 3403]

- [1] J. Bargon, H. Fischer, *Z. Naturforsch. A22* (1967) 1551.
- [2] H. R. Ward, R. G. Lawler, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5518.
- [3] A. R. Lepley, G. L. Closs: *Chemically Induced Magnetic Polarization*, Wiley, New York 1973.
- [4] C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 2645.
- [5] C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5541.
- [6] R. L. Sweany, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8335.
- [7] Die Interpretation der Daten von P. F. Seidler, H. E. Bryndza, J. E. Frommer, L. S. Stuhl, R. G. Bergman, *Organometallics* 2 (1983) 1701, muß dementsprechend korrigiert werden.
- [8] T. C. Eischenschmid, R. U. Kirss, P. P. Deutsch, S. I. Hommeltoft, R. Eisenberg, J. Bargon, R. G. Lawler, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 8089.
- [9] R. U. Kirss, T. C. Eischenschmid, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8564.
- [10] Wir schlagen daher die Interpretation „Polarized Hydrogen Induced Polarization“ für das von Eisenberg geprägte Akronym PHIP vor.
- [11] Y. L. Sandler, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 58.
- [12] M. Dosiè, *J. Chem. Educ.* 62 (1985) 891.
- [13] P. J. Durrant, B. Durrant: *Introduction in Advanced Inorganic Chemistry*, Longmans, Green, London 1962, S. 368–371.
- [14] T. W. Bradshaw, J. O. W. Norris, *Rev. Sci. Instrum.* 58 (1987) 83.
- [15] M. G. Pravica, D. P. Weitekamp, *Chem. Phys. Lett.* 145 (1988) 255.

Platin in der ungewöhnlichen Oxidationsstufe +2.75: Ein linearer Vierkern-Komplex mit der Modellnucleobase 1-Methylthymin**

Von Oliver Renn, Alberto Albinati* und Bernhard Lippert*

Neben der Vielzahl gemischtvalenter Verbindungen des Platins mit polymerem Aufbau, die sich über direkte (Pt...Pt)-Stapelkontakte^[1] oder über axiale Halogenbrücken stabilisieren^[2,3], sind seit geraumer Zeit auch kleinere Aggregate bekannt. In diesen vier- bzw. achternigen Komplexen I und II, die sich ausnahmslos von *cis*- $[(NH_3)_2Pt^{II}]$ und deprotonierten cyclischen^[4–6] oder offenkettigen Amiden^[7] ableiten, liegen gestapelte zweikernige Einheiten mit Kopf-Kopf-verbrückenden Amidatliganden und direkten (Pt...Pt)-Kontakten vor; die mittlere Oxidationsstufe von Pt beträgt +2.25^[4,6b,7] bzw. +2.5^[5]. Ein weiterer Typ (III), der bisher nur mit M = Pd isoliert wurde^[8], weist eine dreikernige Struktur mit einer mittleren Oxidationsstufe von +2.33 der drei Metallatome auf.



[*] Prof. Dr. B. Lippert, Dipl.-Chem. O. Renn
Fachbereich Chemie, Lehrstuhl III Anorganische Chemie der Universität
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Prof. Dr. A. Albinati
Istituto Chimico Farmaceutico e Tossicologico della Università di Milano
Viale Abruzzi, 42, I-20131 Milano (Italien)

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