

Umlagerung des zweifach protonierten [2.2.2]Cryptanden durch Kation- π - und ionische Wechselwirkungen: Synthese und Struktur des $[\text{CoCl}_4] \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ -Salzes**

Leonard R. MacGillivray und Jerry L. Atwood*

Bei der Untersuchung von Erkennungsvorgängen auf molekularer Ebene interessiert man sich heute sehr dafür, welchen Einfluß nichtkovalente Wechselwirkungen auf die Konformation und die ionophoren Eigenschaften von makro(poly)cyclischen Rezeptoren (z. B. von Kronenethern und Cryptanden)^[1, 2] in Lösung^[3a, b], in der Gasphase^[3c] und im festen Zustand^[3d] ausüben. Es wurde gezeigt, daß die Kation- π -Wechselwirkung^[4] die Bindung von positiv geladenen Gastmolekülen (z. B. von Ammonium-Ionen) an viele präorganisierte, elektronenreiche synthetische Wirtmoleküle (z. B. Cyclophane)^[5] sowie an hydrophobe Bindungsstellen von Proteinen (z. B. der Acetylcholin-Esterase)^[4a, 6] unterstützt. So wurde für die Energie der Wechselwirkung zwischen $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ sowie NH_4^+ und Benzol (Quadrupolmoment) experimentell ein Wert von 9 und bei theoretischen Studien ein Wert von 19 kcal mol^{-1} ermittelt^[7]. Bei einigen wenigen Proteinen fand man ebenfalls kurze Abstände zwischen kationischen Aminen und aromatischen Gruppen^[6, 8].

Andere Arbeitsgruppen und wir haben in ausführlichen Untersuchungen gezeigt, daß viele Salze mit aromatischen Lösungsmitteln unter Bildung von zweiphasigen flüssigen Clathraten wechselwirken^[9, 10]. Vor kurzem berichteten wir über die Selbstorganisation von Protonen-Cryptat-Komplexen aus dem makrobicyclischen ionophoren [2.2.2]Cryptanden **1** und anorganischen Anionen; diese Komplexe wurden aus einem solchen flüssigen Clathratmedium isoliert^[10a, b]. Interessanterweise wurde dabei der flexible Ligand im festen Zustand durch zwei dreifach gegabelte intraionische $\text{N}^+\text{H-O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen in eine chirale *in-in*-Konformation mit nahezu D_3 -Symmetrie umgelagert^[10b]. Außerdem untersuchten wir den Mechanismus der Protonierung des Liganden und konnten zeigen, daß H_3O^+ über zwei starke interionische $\text{O}^+\text{H-O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen mit dem $[\text{I-2H}]^{2+}$ -Ion wechselwirken kann^[10a].

Wir berichten hier über Synthese und Kristallstrukturanalyse des Komplexes $[\text{I-2H}][\text{CoCl}_4] \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ **2**, dessen Struktur Rückschlüsse auf die Art der Ammonium- π -Wechselwirkung zuläßt. In dem Komplex liegt ein $[\text{I-2H}]^{2+}$ -Ion vor, das mit einem Molekül Toluol und dem $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Ion eine Kation- π - bzw. eine ionische Wechselwirkung eingeht. Als Folge dieser Wechselwirkungen ändert der Ligand seine Konformation von einer angenäherten D_3 -Symmetrie zu einer verlängerten *in-in*-Konformation. Nach unserer Kenntnis ist dies der erste Fall, bei dem eine Ammonium- π -Wechselwirkung die Struktur eines Ionophors im festen Zustand stabilisiert.

Die Zugabe von wasserfreiem $\text{HCl}(\text{g})$ zu einer Lösung des [2.2.2]Cryptanden **1** in Gegenwart einer äquimolaren Menge an $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und von zwei bis drei Äquivalenten Wasser führte zur sofortigen Bildung einer zweiphasigen flüssigen Clathrat-

lösung. Hellblaue, für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2** bildeten sich in der unteren Schicht nach etwa vierwöchigem Stehen der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur. Die Struktur von **2** wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[11, 23], $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie^[12] und Elementaranalyse^[13] verifiziert.

Abbildung 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des $[\text{I-2H}]^{2+}$ -Ions in **2**. Wie bei $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{I-2H}]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **3** führt die *endo*-Pro-

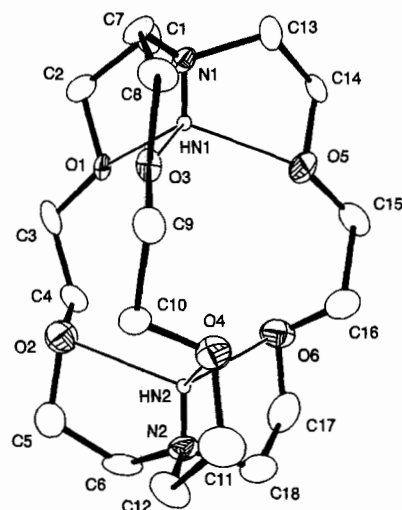


Abb. 1. Struktur des $[\text{I-2H}]^{2+}$ -Ions im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å]: N1-N2 6.36(2), N1-HN1 1.03, N1-O1 2.75(2), N1-O3 2.71(2), N1-O5 2.74(2), O1-HN1 2.21, O3-HN1 2.25, O5-HN1 2.22, N2-HN2 1.02, N2-O2 2.85(2), N2-O4 2.83, N2-O6 2.87(2), O2-HN2 2.38, O4-HN2 2.31, O6-HN2 2.41.

tonierung des Makrobicyclus zur Bildung von zwei intramolekularen, dreifach gegabelten^[14] $\text{N}^+\text{H-O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch das Cryptat eine *in-in*-Konformation einnimmt. Daraus ergibt sich, daß alle sechs Sauerstoffatome in den Hohlraum gerichtet angeordnet sind, wie man an den N-C-C-O-Torsionswinkeln von $51(1)$ bis $53(1)^\circ$ für N1-C-C-O und $-49(1)$ bis $-53(1)^\circ$ für N2-C-C-O erkennen kann. Anders als bei den Komplexierungsstellen des Cryptats in **3**, die jeweils auf einer zweizähligen kristallographischen Achse liegen^[10b], befinden sich bei **2** alle Atome des $[\text{I-2H}]^{2+}$ -Ions in der asymmetrischen Einheit. Außerdem sind die intraionischen $\text{N}^+\text{H-O}$ -Wechselwirkungen in **2** voneinander isoliert, wie anhand der mittleren $\text{N}^+\text{O}(\text{Cryptat})$ -Abstände von $2.73(2)$ Å und $2.85(2)$ Å für N1 bzw. N2 deutlich wird. Ein ähnlicher Unterschied liegt mit $3.65(2)$ und $3.89(2)$ Å auch für die mittleren Kantenlängen der beiden aus den Sauerstoffatomen O1, O3 und O5 bzw. O2, O4 und O6 gebildeten Dreiecke vor. In **3** beträgt der entsprechende N^+O -Abstand $2.77(2)$ Å und der O-O-Abstand $3.74(1)$ Å^[10b]. Außerdem ist bei **2** der N-N-Abstand mit 6.36 Å zwar kleiner als beim leeren Cryptanden **1** (6.87 Å)^[15], aber deutlich größer als bei **3** (5.71 Å)^[10b, 16].

Die überraschende Struktur des Cryptats kann auf die Beiträge anziehender Ammonium- π - und ionischer Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Diese Wechselwirkungen induzieren in dem flexiblen Makrocyclus eine Konformationsänderung, die dazu führt, daß sich der Ligand in Richtung der N-N-Achse verlängert. Messungen in Lösungen und Strukturuntersuchungen haben bereits darauf hingedeutet, daß beide Wechselwirkungstypen bei vielen synthetischen und biologischen Rezeptoren gleichzeitig vorliegen können^[14]. Das Toluolmolekül liegt in **2** sandwichartig zwischen zwei äquivalenten Enden zweier symmetrieverknüpfter $[\text{I-2H}]^{2+}$ -Ionen (N1-Ringmitte 4.34 Å), so

[*] Prof. J. L. Atwood, L. R. MacGillivray
Department of Chemistry, University of Missouri-Columbia
Columbia, MO 65211 (USA)
Telefax: Int. + 573/884-9606
E-mail: chemja@mizzou1.missouri.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt. Wir danken dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) (L. R. M.) und dem International Centre for Diffraction Data für Stipendien (L. R. M.).

daß $\text{CH}^{\delta+}$ - π -Kanten-Wechselwirkungen^[17] zwischen drei zu jeweils unterschiedlichen Methylengruppen gehörenden α -Wasserstoffatomen an jedem Dikation und der π -Ebene des Arens erleichtert werden^[18] (Abb. 2a). Ähnliche $\text{CH}^{\delta+}$ - π (Aren)-Wechselwirkungen wurden bei einem Feststoff gefunden, der aus einem flüssigen Clathrat mit vom Wassergehalt abhängigen Zusammensetzung isoliert wurde^[19]. Die H-C(Aren)-Abstände bei **2** liegen mit 2.89(3) bis 3.00(3) Å im oberen Bereich der für einige $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+/\text{n-Donor}$ -Systeme berechneten Werte^[7a] und sind mit dem Befund im Einklang, daß die Wechselwirkungsenergie solcher Komplexe mit zunehmender Größe des quartären Ions abnimmt, wodurch die Ladung an jedem Proton verringert wird^[7a]. In ähnlicher Weise ist ein $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Ion, das sich in der Nähe von N2 befindet (N2-Co 4.54(1) Å), mit jedem Cryptat über drei $\text{CH}^{\delta+}$ -Cl-Wechselwirkungen verknüpft (H-Cl 2.924(6)–3.029(6) Å), so daß ein linearer supramolekularer Komplex aus fünf Komponenten entsteht.

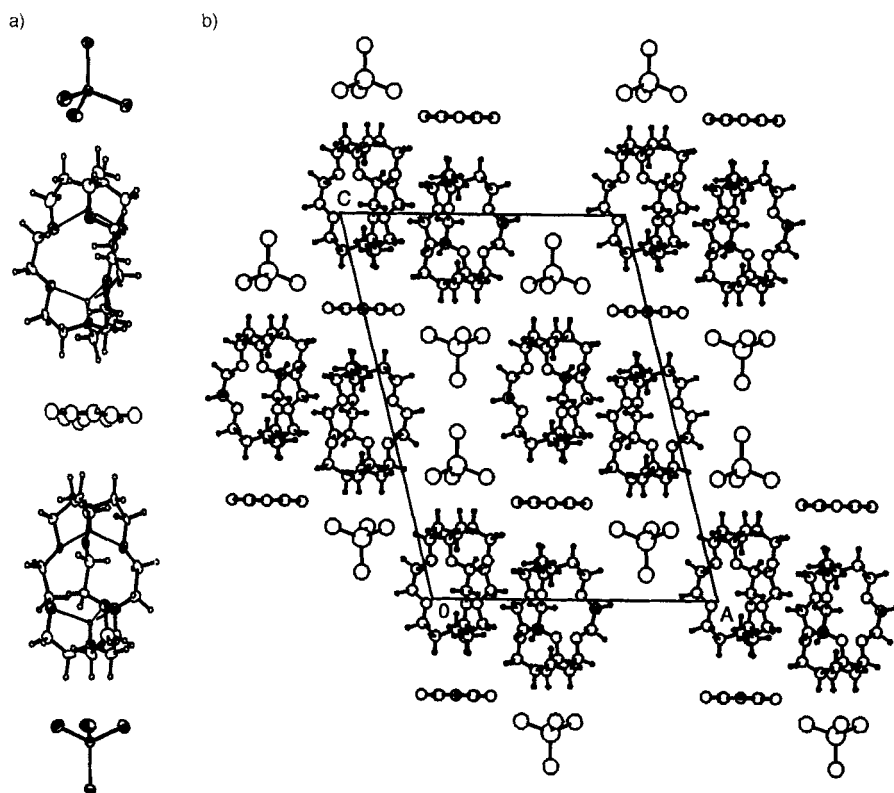


Abb. 2. a) Ansicht des aus fünf Komponenten bestehenden supramolekularen Komplexes; b) Ansicht der zweidimensionalen Anordnung entlang der kristallographischen b -Achse.

Abbildung 2b zeigt einen Ausschnitt aus dem Kristall von **2** entlang der kristallographischen b -Achse. Die interne Protonierung führt dazu, daß nicht genug starke Wasserstoffbrückendonoren für Bindungen zwischen den Ionen und den Molekülen des Komplexes zur Verfügung stehen, so daß in **2** die Wasserstoffacceptoren im Überschuß vorliegen^[20]. Demzufolge wird der Aufbau des Komplexes durch schwächere elektrostatische Wechselwirkungen bestimmt, die zur Bildung einer zweidimensionalen Schichtstruktur in der ac -Ebene führen^[21]. Interessanterweise liegen in jeder Schicht Paare von $[\text{1-2H}]^{2+}$ -Ionen vor, die von elektronenreichen Einheiten umgeben sind. Dies spricht für das hier vorgeschlagene Modell eines flüssigen Clathrats, bei dem die Abstoßung zwischen Kationen durch als Isolator wirkende Gruppen von Anionen und Arenmolekülen verringert wird^[22].

Es wurde hier an einem aus einem flüssigen Clathratmedium isolierten Feststoff gezeigt, daß anziehende Kation- π - und ionische Wechselwirkungen eine Strukturänderung im flexiblen $[\text{1-2H}]^{2+}$ -Ion induzieren können. Darüber hinaus bieten diese Befunde einen Einblick in die Eigenschaft nichtkovalenter Wechselwirkungen, makro(poly)cyclische Wirtmoleküle konformativ zu stabilisieren, was wahrscheinlich für deren ionophoren Eigenschaften von großer Bedeutung ist.

Eingegangen am 13. März 1996 [Z8923]

Stichworte: Clathrate · Cryptanden · Nichtkovalente Wechselwirkungen

- [1] G. Gokel in *Crown Ethers & Cryptands* (Hrsg.: J. F. Stoddart), Black Bear Press, Cambridge, 1991.
- [2] M. Dobler, *Ionophores and Their Structures*, Wiley, New York, 1981.
- [3] a) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1721; b) L. Troxler, G. J. Wipfl, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1468; c) S. Lee, T. Wyttenbach, G. Von Helden, M. T. Bowers, *ibid.* **1995**, 117, 10159; d) G. Papayan, K. Gu, J. Wiorcikiewicz-Kuczer, K. Kuczer, K. Bowman-James, *ibid.* **1996**, 118, 1354.
- [4] a) D. A. Dougherty, *Science* **1996**, 271, 163; b) R. A. Kumpf, D. A. Dougherty, *ibid.* **1993**, 261, 1708; c) J. W. Caldwell, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4177.
- [5] a) J. Gross, G. Harder, F. Vögtle, H. Stephan, K. Gloe, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 481; b) P. C. Kearney, L. S. Mizoue, R. A. Kumpf, J. E. Forman, A. McCurdy, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9907; c) M. A. Petti, T. J. Sheppard, R. E. Barrans, Jr., D. A. Dougherty, *ibid.* **1988**, 110, 6825.
- [6] D. A. Dougherty, D. A. Stauffer, *Science* **1990**, 250, 1558.
- [7] a) M. Meot-Ner (Mautner), C. A. Deakne, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 469; b) C. A. Deakne, M. Meot-Ner (Mautner), *ibid.* **1985**, 107, 474.
- [8] J. Novotny, R. E. Brucoleri, F. A. Saul, *Biochemistry* **1989**, 28, 4735.
- [9] J. L. Atwood in *Separation Technology* (Hrsg.: N. N. Li, H. Strathmann), United Engineering Trustees, New York, 1988, S. 46–56.
- [10] a) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 735; b) *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4972; c) P. C. Junk, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1552; d) P. C. Junk, L. R. MacGillivray, M. T. May, K. D. Robinson, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5395; e) J. L. Atwood, S. G. Bott, A. W. Coleman, K. D. Robinson, S. B. Whetstone, C. M. Means, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 8100.
- [11] Kristalldaten für $[\text{1-2H}][\text{CoCl}_4] \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ **2**; Kristallgröße: $0.10 \times 0.20 \times 0.20$ mm, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 19.478(7)$, $b = 11.245(1)$, $c = 26.43(1)$ Å, $\beta = 104.24(2)^\circ$, $V = 5611(3)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.48 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 46^\circ$; $\mu = 0.52 \text{ mm}^{-1}$, Mo α_K -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å) für $Z = 8$. Messung im ω -2 θ -Scan-Modus an einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer mit Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur, aber ohne Extinktionskorrektur. Strukturlösung mit Direkten Methoden. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit 1301 Reflexen mit $I_{\text{net}} > 2.0 \sigma(I_{\text{net}})$ (von 4043 Einzelreflexen) und 298 Konvergenzparametern lieferte $R = 0.081$ und $R_w = 0.065$. Die Methyl- und Aren-H-Atome wurden in berechneten Positionen mit festen Orts- und thermischen Parametern sowie mit den Temperaturfaktoren der zugehörigen C-Atome einbezogen ($d(\text{C-H}) = 1.08$ bzw. 1.00 Å). Wasserstoffatome an quartären Ammoniumgruppen wurden anhand einer Differenz-Fourier-Karte lokalisiert (feste Orts- und thermische Parameter, Temperaturfaktoren der zugehörigen N-Atome). Das Toluolmolekül liegt auf einer zweizähligen kristallographischen Achse und ist dreifach fehlgeordnet, wobei die Kohlenstoffatome der Methylgruppe eine Besetzungszahl von 0.4 (CS5) oder 0.3 (CS5B) aufweisen. Die kristallographischen Rechnungen wurden mit dem NRCVAX-Programmpaket (E. J. Gabe, Y. LePage, J.-P. Charland, F. L. Lee, P. S. White, *J. Appl. Cryst.* **1989**, 22, 384) durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-83“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Ko-

- pien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [12] Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die für das $[\text{1-2H}]^{2+}$ -Ion [10b] sowie für Toluol typischen Signale.
- [13] Es wurden mit der Formel von **2** übereinstimmende elementaranalytische Werte erhalten.
- [14] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 397.
- [15] B. Metz, D. Moras, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 423.
- [16] Auch in $(\text{H}_3\text{O})[\text{1-2H}][(\text{CoCl}_4)(\mu\text{-Cl})]$ ist der N-N-Abstand mit 6.44 Å [10a] ähnlich wie in **2**. Dort führen zwei starke interionische $\text{O}^+\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Konformationsänderung des Cryptats, so daß sich innerhalb des Hohlraums zwei zweifach gegabelte intraionische Wasserstoffbrückenbindungen bilden.
- [17] M. A. Viswamitra, R. Radhakrishnan, J. Bandekar, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4868.
- [18] Ab-initio-Rechnungen am $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Ion bestätigen, daß solche Wechselwirkungen elektrostatischer Natur sind und daß eine Konformation, bei der drei Wasserstoffatome von unterschiedlichen Alkylgruppen wechselwirken, bevorzugt wird [7].
- [19] R. Hunter, R. H. Haecisen, A. Irving, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 566.
- [20] L. R. Hanton, C. A. Hunter, D. H. Purvis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1134.
- [21] Außerdem erhielten wir folgende Werte: a) einen interionischen Cl-Cl-Abstand von 3.465(8) Å und einen Co-Cl-Cl-Winkel von $179.6(2)^\circ$ zwischen Cl(4) und Cl(4a) (a: $1.5 - x, 0.5 - y, -z$), was auf eine Cl-Cl-Wechselwirkung hindeutet (siehe V. R. Pediredi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A. D. Rae, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 2354), und b) eine starke Annäherung der Methylgruppe des fehlgeordneten Toluolmoleküls an das $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Ion ($\text{C}(\text{Me})\cdots\text{Cl} < 3.60$ Å). Offensichtlich liegt hier eine stabilisierende Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen des Substituenten und dem Anion vor.
- [22] J. L. Atwood, *J. Inclusion Phenom.* **1985**, 3, 13.
- [23] Anmerkung bei der Korrektur (22. Juli 1996): Anhand von Daten, die wir kürzlich mit einem Siemens-SMART-System erhalten haben, wurde die Kristallstruktur von **2** wie folgt gelöst: triklin, Raumgruppe $R\bar{3}c$, $a = 11.2733(5)$, $c = 77.002(5)$ Å. Das Dikation und das Anion liegen auf einer dreizähligen kristallographischen Achse, und das Toluolmolekül ist auf einer 32-Punktlage dreifach fehlgeordnet. Die Beschreibung des Selbstorganisationsprozesses wird von den Ergebnissen dieser neuen Strukturlösung allerdings nicht in Frage gestellt.

Asymmetrische Synthese von Alkylaziridin-2-carbonsäureestern aus chiralen 3'-Benzyloxyaminoimiden**

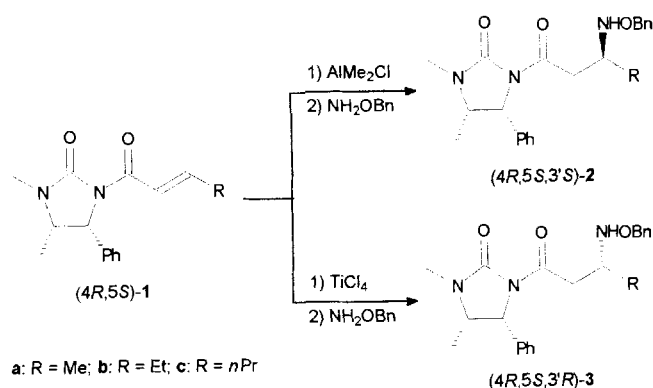
Giuliana Cardillo*, Sonia Casolari, Luca Gentilucci und Claudia Tomasini

Die Verwendung von Aziridincarbonsäureestern als Zwischenprodukte bei der Synthese von optisch aktiven Verbindungen ist derzeit von breitem Interesse^[1]. Die Ringöffnung als Folge der Ringspannung ist charakteristisch für das chemische Verhalten von Aziridinen, und auf ihr basiert auch die Synthese von α - und β -Aminosäuren^[2], die Gegenstand unserer Untersuchungen ist^[3]. Abgesehen von der auch enzymatisch^[4] durchführbaren Racematspaltung können enantiomerenreine Aziridine aus β -Hydroxy- α -aminosäuren wie Serin oder Threonin hergestellt werden^[4a, 5]. Kürzlich berichteten Zwanenburg et al. über eine interessante Synthese von Aziridin-2-carbonsäureestern aus entsprechenden chiralen Oxiranen^[6]. Auch wurde über geeignete Methoden zur Synthese dieser Verbindungen aus α,β -ungesättigten chiralen Imiden berichtet, wobei 2,3-Dihalogencarbonsäurederivate mit primären Aminen oder Ammoniak umgesetzt werden^[7].

[*] Prof. G. Cardillo, Dr. S. Casolari, Dr. L. Gentilucci, Dr. C. Tomasini
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“ und CSFM
Via Selmi 2, I-40128 Bologna (Italien)
Telefax: Int. + 51/259456

[**] Diese Arbeit wurde vom MURST und vom CNR gefördert.

Interessanterweise können racemische Ketoaziridine aus α,β -ungesättigten Ketonen durch ein zweistufiges Verfahren, die 1,4-Addition von *O*-Methylhydroxylamin an die ungesättigten Ketone und die anschließende Umsetzung mit zwei Äquivalenten Natriummethylat in Methanol, synthetisiert werden^[8]. Unter diesen Reaktionsbedingungen entstehen die *trans*-Aziridine in ausgezeichneten Ausbeuten. Obwohl der genaue Mechanismus dieser Reaktion nicht bekannt ist, geht man wohl richtig in der Annahme, daß das Aziridin durch Cyclisierung eines intermediär gebildeten Enolats entsteht. Wir berichteten über eine neue Synthese von β -Aminosäuren^[3a]: die Lewis-Säure-katalysierte, selektive 1,4-Addition von *O*-Benzylhydroxylamin an die chiralen^[9] Alkenoylimidazolidin-2-one **1**. Ob das neu eingeführte stereogene Zentrum vorwiegend in der (*S*)- oder der (*R*)-Konfiguration vorliegt, hängt von der Lewis-Säure ab. So entsteht durch nucleophilen Angriff auf den Aluminiumkomplex der Alkenoylimide als Hauptprodukt (4*R*,5*S*,3'*S*)-**2**, und die titankatalysierte Addition liefert bevorzugt (4*R*,5*S*,3'*R*)-**3**. Beide Verbindungen wurden nach Flash-Chromatographie in reiner Form erhalten.



In Analogie zur Bildung von Ketoaziridinen erwarteten wir, daß, falls sich aus **2** oder **3** die Enolate herstellen ließen, diese dann zu den entsprechenden Aziridinen cyclisieren. Beim Versuch das Enolat mit Natriummethylat herzustellen erhielt man ein komplexes Produktgemisch, in dem allerdings keine Aziridinderivate vorlagen. Dagegen lieferte die ausgezeichnete Methode von Evans^[10] zur Bildung von Titanenolaten aus den entsprechenden Carbonylvorstufen mit Titanetetrachlorid und einem tertiären Amin zufriedenstellende Ergebnisse: Nach Zugabe eines Titankomplexes von **2** oder **3** zu einer Lösung von Triethylamin in CH_2Cl_2 unter Argon bei Raumtemperatur (RT) wurde die Reaktionsmischung rot, was auf die Bildung des gewünschten Enolats hindeutet. Die Lösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und das Aziridin nach wäßriger Aufarbeitung isoliert (Tabelle 1). Die nicht immer reproduzierbaren Ausbeuten sowie die Bildung von Nebenprodukten hängen stark von der Reihenfolge der Reagentienzugabe ab.

Mit AlMe_2Cl als Lewis-Säure wurden bessere Ergebnisse erzielt^[11] (Tabelle 1): Die Reaktion verlief in diesem Fall glatt, wobei eine schwach gelbe Lösung entstand und **2** und **3** in 30 min zu den Aziridinen **4**^[7b] und **5**^[12, 13] reagierten. Die ^1H -, ^{13}C -NMR- und HPLC-Analyse der Reaktionsmischung ergab, daß ausschließlich das *trans*-Aziridin gebildet worden war, das anhand der ^1H -NMR-Kopplungskonstanten $J_{2,3} = 2.2\text{--}2.5$ Hz identifiziert wurde; das *cis*-Isomer war nicht nachweisbar.

Die Reaktion verläuft in CH_2Cl_2 besser als in THF. Nach Flash-Chromatographie erhält man die reinen Aziridine **4** und **5** in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten. In den vorliegenden