

Erkennung von Chiralität durch ENDOR-Spektroskopie**

Von Hartmut B. Stegmann*, Helmut Wendel,
Hoang Dao-Ba, Paul Schuler und Klaus Scheffler

Der Nachweis nebeneinander vorliegender enantiomericer Verbindungen sowie die Bestimmung ihrer relativen Konzentrationen und absoluten Konfigurationen haben in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Dazu verwendete Untersuchungsmethoden waren die Polarimetrie und (unter Verwendung chiraler Hilfsmittel) die NMR-Spektroskopie sowie chromatographische Verfahren^[1], während die Lösung derartiger analytischer Probleme durch Elektronen-Kern-Doppelresonanz(ENDOR)-Spektroskopie^[2] bisher nicht beschrieben wurde. Für diese Spektroskopie werden nur sehr geringe Mengen an Substanz benötigt, und die Spektren zeigen eine geringe Lösungsmittelabhängigkeit. Außerdem stören bei ENDOR-Untersuchungen protonenhaltige Matrizen (Lösungsmittel, chirale Hilfsstoffe oder andere diamagnetische Komponenten) nicht durch Eigenabsorption, und es treten anders als in der NMR-Spektroskopie keine Signalmultiplets auf, die zwar häufig wichtige Informationen liefern, manchmal aber auch die Analyse gerade von ¹H-NMR-Spektren sehr erschweren können.

Zahlreiche Naturstoffe wie Ascorbinsäure, Noradrenalin, Adrenalin, Isoprenalin etc. sind unter anderem durch ein asymmetrisches C-Atom mit einer OH-Gruppe als einem der Substituenten charakterisiert. Die durch Oxidation dieser Verbindungen gebildeten Semidione^[3] oder Semichinone^[4] konnten – „spinstabilisiert“^[5] – ESR-spektroskopisch untersucht werden. Dabei mußte aus Gründen der Löslichkeit vorwiegend Pyridin als Solvens verwendet werden. Um in inertnen Lösungsmitteln arbeiten und damit grundsätzlich entscheiden zu können, ob eine ENDOR-spektroskopische Diastereomeren-Erkennung unter Verwendung chiraler Hilfsmittel möglich ist, haben wir racemisches 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(1-hydroxyethyl)phenol 1 synthetisiert^[6].



Durch Oxidation von 1 mit Bleidioxid in Toluol entsteht das entsprechende, bisher unbekannte Phenoxy-Radikal 1(-H) mit $a_{\text{Bu}} = 0.11$, $a_{3,5} = 1.75$, $a_{\text{CH}} = 7.61$ und $a_{\text{CH}_3} = 0.73$ G. Zugabe von (*R*)-(+)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethylamin 2 verändert das ESR-Spektrum nicht, da die Hyperfeinstruktur infolge der kleinen Kopplung zu den Protonen der *t*Bu-Gruppen nicht vollständig aufgelöst ist, wohl aber das ENDOR-Spektrum (Abb. 1): Das Signal bei ca. 25 MHz spaltet in zwei Signale (Intensitätsverhältnis etwa 1) auf, die wir aufgrund des ESR-Spektrums dem Proton am asymmetrischen C-Atom zuordnen. Die entsprechenden niedrfrequenten Linien liegen im meßtechnisch ungünstigen Bereich um 3.5 MHz. Der Abstand der beiden Linien nimmt zunächst mit steigender Aminkonzentration zu und erreicht bei einem Molverhältnis 2 : 1 = 30 : 1 annähernd einen Grenzwert (Abb. 2). Ähnli-

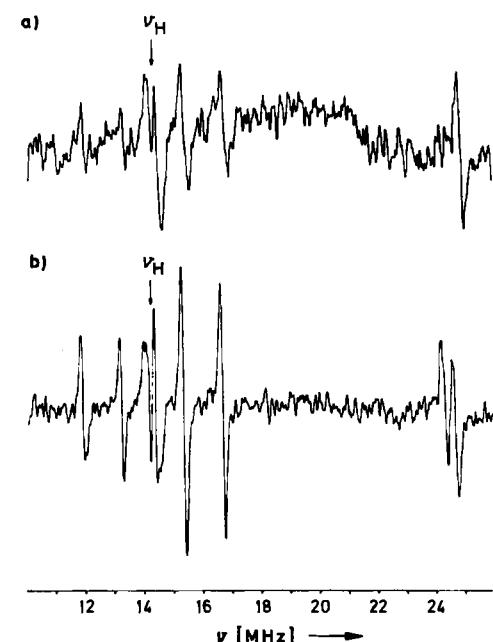


Abb. 1. ENDOR-Spektrum von 1(-H) bei 253 K. a) In Toluol. b) In Toluol nach Zugabe von 2, Molverhältnis 2 : 1 = 9.2.

ches ist bereits aus NMR-Untersuchungen^[7] bekannt. Eine Aufspaltung der übrigen ENDOR-Signale wurde nicht beobachtet. Nur die Liniendurchmesser werden mit zunehmender Aminkonzentration größer.

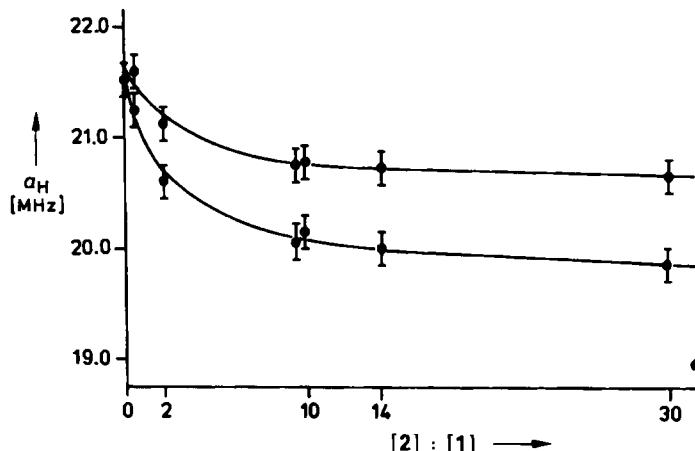


Abb. 2. Kopplung des Protons am asymmetrischen C-Atom von 1(-H) in beiden Enantiomeren in Abhängigkeit vom Molverhältnis 2 : 1.

Das Intensitätsverhältnis der beiden Linien bei 25 MHz bleibt über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich konstant, und da der maximale Liniendurchmesser ca. 0.4 MHz beträgt, die magnetische Umgebung der beiden Protonen also sehr ähnlich ist, sind stark unterschiedliche Relaxationseffekte unwahrscheinlich. Aus diesen Gründen können Unterschiede in der Solvatation der Phenoxy-Radikale als Erklärung für dieses Dublett ausgeschlossen werden. Wir führen daher die beiden Signale auf diastereomere Solvate zurück.

Die Kopplung des Protons am asymmetrischen C-Atom ist auf einen Hyperkonjugationsmechanismus^[8] entsprechend $a_{\text{C}-\text{CH}}^{\text{II}} = (B_0 + B \cos^2 \Theta) \rho C_n$ zurückzuführen. Ob B oder der Torsionswinkel Θ für die Aufspaltung verantwortlich ist, soll durch Untersuchungen analoger Systeme

[*] Prof. Dr. H. B. Stegmann, H. Wendel, H. Dao-Ba,
P. Schuler, Prof. Dr. K. Scheffler
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

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

geklärt werden. Da die Kopplungen der beiden Ringprotonen $a_{3,5}$ konstant blieben, muß mit keiner wesentlichen Änderung der SpindichteVerteilung bei der Bildung der Diastereomere gerechnet werden.

Eingegangen am 30. Mai,
veränderte Fassung am 14. Juli 1986 [Z 1797]

CAS-Registry-Nummern:

1: 104438-67-7; 1(-H): 104438-68-8; 2: 19342-01-9.

- [1] V. Schurig, *Kontakte* 1985, Nr. 1, S. 54.
- [2] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 173.
- [3] H. B. Stegmann, K. Scheffler, P. Schuler, *Angew. Chem.* 90 (1978) 392; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 365.
- [4] H. B. Stegmann, H. Dao-Ba, K. Stolze, K. Scheffler, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 430.
- [5] H. B. Stegmann, H. U. Bergler, K. Scheffler, *Angew. Chem.* 93 (1981) 398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 389.
- [6] A. A. Volod'kin, V. V. Ershov, N. V. Portnykh, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1967, 409.
- [7] W. H. Pirkle, D. H. Hoover, *Top. Stereochem.* 13 (1982) 263; A. Mannschreck, *Nachr. Chem. Tech.* 23 (1975) 295.
- [8] K. Scheffler, H. B. Stegmann: *Elektronenspinresonanz*, Springer, Berlin 1970.

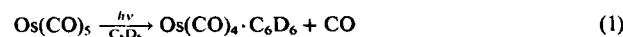
Blitzphotolyse von Os(CO)₅ in Benzollösung: Nachweis von Os(CO)₄·Benzol durch schnelle zeitaufgelöste IR-Spektroskopie**

Von Stephen P. Church, Friedrich-Wilhelm Grevels*,
Gong-Yu Kiel, William A. Kiel, Josef Takats und
Kurt Schaffner

Während die Photochemie von Fe(CO)₅ eingehend untersucht wurde^[1], ist über entsprechende Photoreaktionen von Os(CO)₅^[2] sehr wenig berichtet worden. Die Umsetzungen zu Os₃(CO)₁₂^[3], Os₂(CO)₉^[4] und Os(CO)₄·PPh₃^[5] sind bekannt, doch wurden bisher keine mechanistischen Details veröffentlicht.

Mit der schnellen zeitaufgelösten IR-Spektroskopie haben wir kürzlich Fe(CO)₄·Benzol als Zwischenprodukt bei photochemischen Reaktionen von Fe(CO)₅ in Benzollösung beobachtet^[6,7]. Wir berichten nun über die ersten Experimente mit der analogen Osmiumverbindung.

Bei der Blitzphotolyse einer 8 · 10⁻⁴ molaren Lösung von Os(CO)₅ in CO-gesättigtem C₆D₆^[10] ließ sich das in Abbildung 1 dargestellte Transienten-Differenzspektrum aufnehmen. Es enthält vier positive [2097, 2010, 1966 (sh), 1948 cm⁻¹] und zwei negative (2040, 1990 cm⁻¹) Banden im CO-Streckschwingungsbereich. Die positiven Banden unterscheiden sich von den Os(CO)₄-Banden in einer Methanmatrix^[11]; wir schreiben sie der Spezies Os(CO)₄·C₆D₆ zu, die gemäß Reaktion (1) gebildet werden sollte.



Das charakteristische Vier-Banden-Muster ist im Einklang mit einer C_{2v}-Struktur der Os(CO)₄-Einheit^[12], wie

sie auch für das analoge Fe(CO)₄·C₆D₆ vorgeschlagen wurde^[6]. Die beiden negativen Banden entsprechen dem photochemisch umgesetzten Os(CO)₅; sie erscheinen in dem für die reine Verbindung gemessenen Intensitätsverhältnis von 1:1.4. Dies bestätigt, daß die Absorptionen von Os(CO)₄·C₆D₆ nicht mit denen des Ausgangskomplexes überlappen.

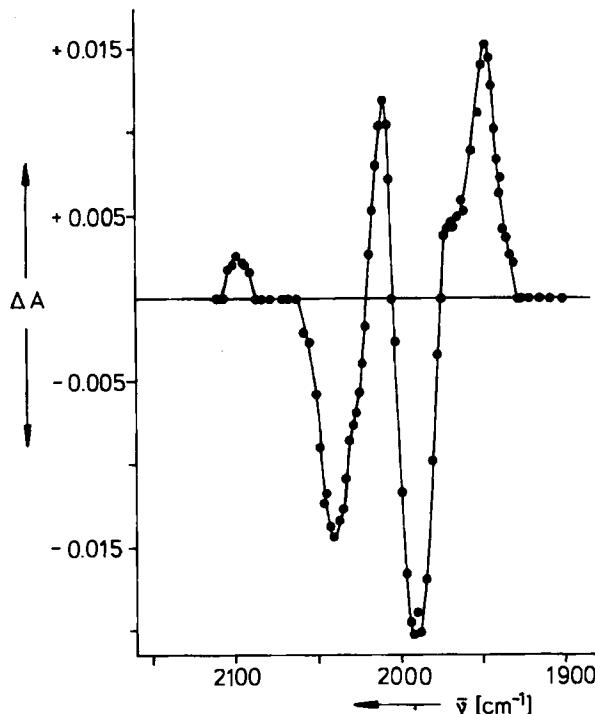


Abb. 1. IR-Differenzspektrum ca. 5 μ s nach der Blitzphotolyse von Os(CO)₅ in CO-gesättigtem C₆D₆. Die positiven Banden entsprechen Os(CO)₄·C₆D₆, die negativen dem umgesetzten Os(CO)₅. Der experimentelle Aufbau zur Blitzphotolyse mit schneller IR-Detektion ist bereits beschrieben worden [8, 9]. Anstelle der früher verwendeten konventionellen Blitzlampen wurde ein Excimerlaser (Lambda Physik EMG 200, XeCl-Füllung, $\lambda = 308$ nm) als Anregungslichtquelle verwendet. Weitere Einzelheiten siehe Text.

Bei den kinetischen Untersuchungen wurde die Änderung der Absorption an mehreren Stellen im Bereich der Maxima bei $\bar{\nu} = 2010$ und 1948 cm⁻¹ im Zeitbereich bis ca. 50 ms verfolgt.

Der Transient Os(CO)₄·C₆D₆ wird nach einer Kinetik 1. Ordnung abgebaut. Die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} für das Verschwinden von Os(CO)₄·C₆D₆ ([Os(CO)₅] = 8 · 10⁻⁴ mol L⁻¹, [CO] = 1.1 · 10⁻² mol L⁻¹^[13]) ist 940 s⁻¹, d.h. zwei Größenordnungen höher als für Fe(CO)₄·C₆D₆ unter den gleichen Bedingungen^[6]. Gleichzeitig mit dem Abbau von Os(CO)₄·C₆D₆ wird Os(CO)₅ zurückgebildet, und es wird kein anderes Produkt beobachtet^[14]. In einem ähnlichen Versuch, jedoch mit einer CO-Konzentration von nur 10⁻³ mol L⁻¹^[13], ist k_{obs} auf 150 s⁻¹ erniedrigt. Darüber hinaus entsteht unter diesen Bedingungen auch Os₂(CO)₉ [$\bar{\nu}(\text{CO}) = 2084$ (st), 2042 (vst), 2030–2012 (nicht aufgelöst), 1772 (m) cm⁻¹]^[15], das im Sekunden-Zeitbereich als permanentes Produkt erscheint. Demnach ist der Abbau von Os(CO)₄·C₆D₆ von der CO-Konzentration abhängig, und die Bildung von Os₂(CO)₉ wird durch ein höheres [Os(CO)₅]/[CO]-Verhältnis begünstigt. Versuche in C₆D₆/Cyclohexan-Gemischen ergaben, daß k_{obs} dem Kehrwert der C₆D₆-Konzentration proportional ist. Diese Befunde lassen sich am einfachsten durch die Reaktionsfolge (2)–(4) deuten.

[*] Priv.-Doz. Dr. F.-W. Grevels, Dr. S. P. Church, Prof. Dr. K. Schaffner
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Dr. G.-Y. Kiel, Dr. W. A. Kiel, Prof. Dr. J. Takats
Department of Chemistry, University of Alberta
Edmonton, Alberta T6G 2G2 (Canada)

[**] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung durch ein Stipendium (für S. P. C.) gefördert. Wir danken Herrn Dr. H. Hermann für Zusammenarbeit, Frau K. Fuchs für technische Mitarbeit und Johnson Matthey & Mallory Ltd. für Osmiumtetroxid.