

NMR-SPEKTROSKOPISCHER NACHWEIS DER CHIRALITÄT

$\overline{\Pi}$ -KOMPLEXIERTER PROCHIRALER OLEFINE

V. Schurig

Chemisches Institut der Universität Tübingen,

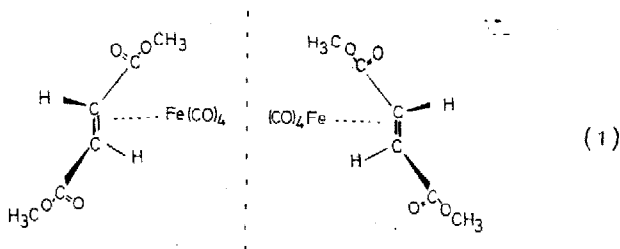
74 Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, Germany

(Received in Germany 20 February 1976; received in UK for publication 7 March 1976)

Das Auftreten von Chiralität bei der $\overline{\Pi}$ -Komplexierung prochiraler (1) Olefine an ein Metallatom wurde von PAIARO et al. (2a) postuliert und anhand der Bildung diastereomerer Platinkomplexe in Anlehnung an die Antipodentrennung des trans-Cyclooctens nach COPE (2b) sowie durch die Spaltung von Fumarsäure-eisentetracarbonyl über dessen Monobrucinsalz (2c) experimentell nachgewiesen.

Im Zusammenhang mit unserem Interesse an der Übergangsmetall-katalysierten asymmetrischen Synthese suchten wir nach einer einfachen und schnellen Methode zum Nachweis der Chiralität $\overline{\Pi}$ -komplexierter prochiraler Olefine sowie der asymmetrischen Induktion bei der Komplexierung prochiraler Olefine mit optisch aktiven Metallkomplexen.

Wir haben gefunden, daß die Resonanzabsorptionen der Vinyl- und Ester-methylprotonen des racemischen Dimethylfumarat-eisentetracarbonyls (1) in der dissymmetrischen Umgebung des chiralen paramagnetischen Verschiebungsreagens Europium-tris-3-trifluoracetyl-1R-campherat (2a) (3) aufgespalten werden (siehe Abb. 1b). Die Nichtäquivalenz der Protonenresonanzabsorptionen ist beträchtlich und läßt sich bereits bei geringer Tieffeld-Verschiebung erkennen (4). Eine Auftrennung der chemischen Verschiebungen der Protonen



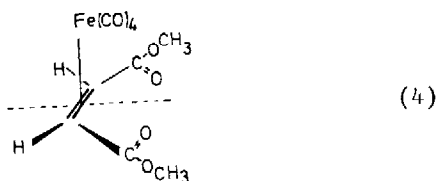
von (1) wird auch in Gegenwart von Praseodym-tris-3-trifluoracetyl-1R-campherat (3) beobachtet, wobei jedoch eine Hochfeld-Verschiebung auftritt.

Die Verwendung von racemischem Europium-tris-3-trifluoracetyl-1R,1S-campherat (2b) führt zur Koaleszenz der Protonenresonanzabsorptionssignale (siehe Abb. 1c). Das Verschwinden der enantiomeren Aufspaltung der Resonanzabsorptionen wird auf die bezüglich der NMR-Zeitskala raschen Austauschgeschwindigkeit der Diastereomerenkombinationen RR', SS', SR' und RS' zurückgeführt (5). Dieses Ergebnis unterstreicht anschaulich den chiralen Ursprung der in Abb. 1b beobachteten Nichtäquivalenz der chemischen Verschiebungen der enantiomeren Protonen von (1).

Die Vinyl- und Estermethylprotonen des isomeren mesoartigen Dimethylmaleat-eisentetracarbonyls (4) sind enantiotop (1) bei internem Vergleich. In der dissymmetrischen Umgebung eines chiralen Verschiebungsreagens werden diese diastereotop (1) und somit prinzipiell unterscheidbar (6). Tatsächlich beobachten wir in Gegenwart von chiralem (2a) eine Aufspaltung der Vinylprotonenresonanzen (AB-System) und der Estermethylprotonenresonanzen von (4), sowie erwartungsgemäß eine Koaleszenz, wenn racemisches (2b) verwendet wird (siehe Abb. 2).

Es sei darauf hingewiesen, daß die beobachtete Nichtäquivalenz der Protonenresonanzabsorptionen von (1) und (4) in Gegenwart chiraler Verschiebungsreagentien (2a,3) offensichtlich weder durch intramolekularen Ligandenaustausch (fluxionales Verhalten von (1) und (4)) noch durch Olefinrotation beeinflusst wird.

Die verwendeten Metallkoordinationsverbindungen (1) - (4) waren nach Literaturvorschriften zugänglich (2b,7).



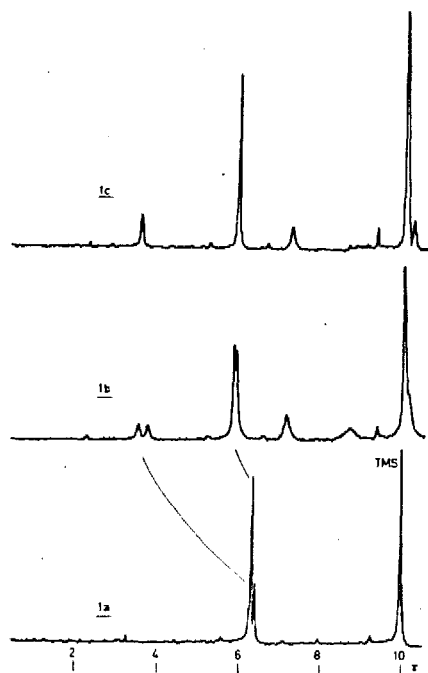


Abb. 1: 60 MHz ^1H -NMR-Spektren von 0,1 M (1) in CCl_4 bei 24°C a) ohne Verschiebungsreagens b) in Gegenwart von 0,02 M chiralem (2) c) in Gegenwart von 0,02 M racemischem (2)

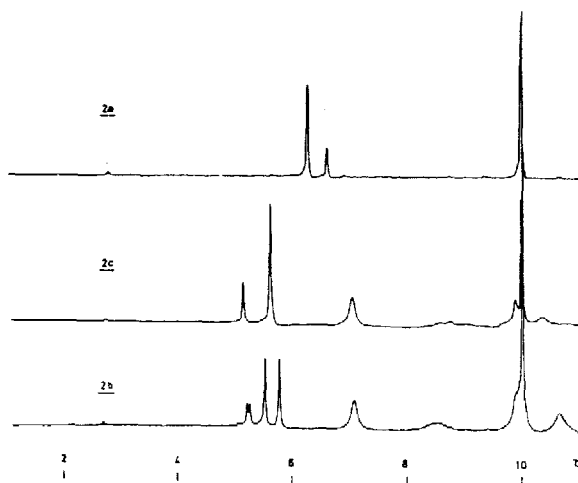


Abb. 2: 60 MHz ^1H -NMR-Spektren von 0,01 M (4) in CDCl_3 bei 33°C a) ohne Verschiebungsreagens b) in Gegenwart von 0,05 M chiralem (2) c) in Gegenwart von 0,05 M racemischem (2)

LITERATUR

- (1) M.Raban und K.Mislow, *Topics Stereochem.*, 1, 1 (1967)
- (2) a) G.Paiaro, P.Corradini, R.P.Palumbo und A.Panunzi, *Makromol.Chem.*, 71, 184 (1964) b) A.C.Cope, C.R.Ganellin, H.W.Johnson, T.V.Van Auken und H.J.S.Winkler, *J.Amer.Chem.Soc.*, 85, 3276 (1963) c) G.Paiaro, R.Palumbo, A.Musco und A.Panunzi, *Tetrahedr.Lett.*, 1965, 1067
- (3) a) G.M.Whitesides und D.W.Lewis, *J.Amer.Chem.Soc.*, 92, 6979 (1970) und 93, 5914 (1971) b) V.Schurig, *Tetrahedr.Lett.*, 1972, 1450 und dort zitierte Literatur c) J.A.Cunningham und R.E.Sievers, *J.Amer.Chem.Soc.*, 97, 1586 (1975) und dort zitierte Literatur
- (4) Eine Nulllinienaufspaltung der Methylprotonenresonanzen wurde unter folgenden Bedingungen erreicht (0.15 M (1) + 0.05 M (2a) in CCl_4 , $\tau(\text{CH}_3)$, 5.74, 5.67; $\tau(\text{H})$, 3.37, 3.12). Resonanzabsorptionen bei $\tau > 7$ rühren von (2a) bzw. (2b) her (Abb. 1b und 1c).
- (5) W.H.Pirkle, *J.Amer.Chem.Soc.*, 88, 1837 (1966)
- (6) Zur Unterscheidung enantiotoper Protonen organischer Moleküle mit (2a) siehe: R.R.Fraser, M.A.Petit und M.Miskow, *J.Amer.Chem.Soc.*, 94, 3253 (1972) und M.Kainosho, K.Ajisaka, W.H.Pirkle und S.D.Beare, *J.Amer.Chem.Soc.*, 94, 5924 (1972)
- (7) E.Weiss, K.Stark, J.E.Lancaster und H.D.Murdoch, *Helv.Chim.Acta*, 46, 288 (1963)