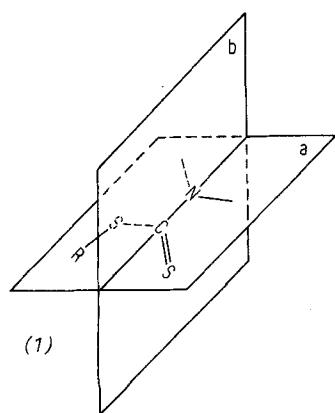


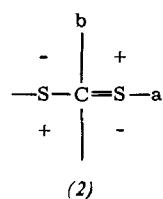
Quadrantenregel für den $n \rightarrow \pi^*$ -Cotton-Effekt von Dithiourethanen optisch aktiver Amine^[1]

Von H. Ripperger^[*]

Zusammenhänge zwischen Raumstruktur und optischer Aktivität bei chiralen Aminderivaten sind noch weitgehend unbekannt. Der Dithiourethan-Chromophor ist wegen Mesomerie koplanar^[2-4]. Nach Dipolmoment-Messungen^[5] ist hauptsächlich mit der Konformation (1) zu rechnen. Die Geometrie des Chromophors sowie des n - und π^* -Orbitals^[2] lassen erwarten, daß die Beiträge einzelner Atome zum $n \rightarrow \pi^*$ -Cotton-Effekt bei etwa 340 nm an den Ebenen a und b das Vorzeichen wechseln. Möglicherweise sind auf der dem Stickstoff abgewandten Seite des Chromophors zusätzlich Knotenflächen des n -Orbitals von Bedeutung. Diese können bei Vorliegen eines symmetrischen Restes R jedoch vernachlässigt werden.

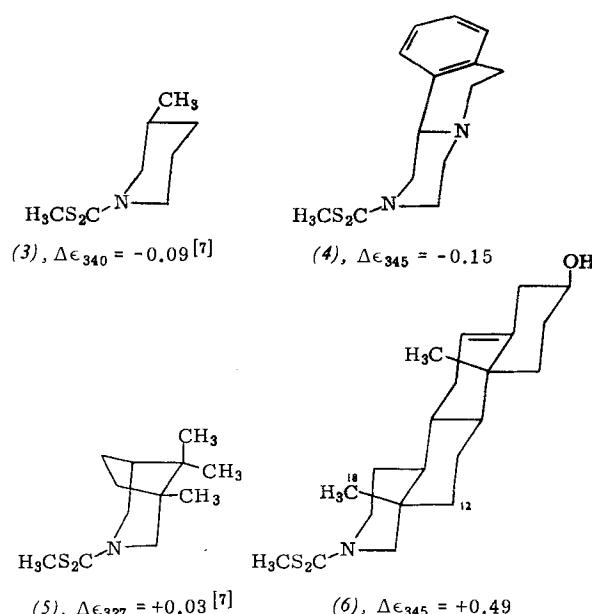


Nach den experimentellen Ergebnissen gelten die in (2)^[**] angegebenen Vorzeichen. Gleiche Vorzeichen wurden bei Lactonen gefunden^[6]. Wie dort bleibt bei der hier diskutierten Quadrantenregel für Dithiourethane die Ungleichwertigkeit der formalen C-S-Doppel- und -Einfachbindung unberücksichtigt. Diese Vereinfachung scheint erlaubt, da beide



C-S-Bindungen partiellen Doppelbindungscharakter besitzen, wenn auch unterschiedlichen Grades. Unter dieser Voraussetzung ist es gleichgültig, welches der beiden Konformationsisomeren, die sich durch eine 180°-Drehung um die N-CS₂-Bindung unterscheiden, betrachtet wird.

Mit Hilfe der in (2) dargestellten Quadrantenregel kann der Cotton-Effekt der Verbindungen (3) bis (6) abgeschätzt werden. So ergibt sich ein negativer Effekt für (3) durch die Methylgruppe, für (4) durch den Benzolring in einem negativen Quadranten, ein positiver Effekt für (5) und (6) durch die β-ständige Methylgruppe bzw. die C-18-Methyl- und die C-12-Methylengruppe in einem positiven Quadranten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Atome in den Ebenen a oder b keinen Beitrag zum Cotton-Effekt leisten, spiegelbildlich zu diesen Ebenen liegende Atome sich in ihrem Einfluß gegenseitig aufheben und daß die Wirkung eines Atoms mit der Entfernung zum Chromophor abnimmt.



Die Quadrantenregel kann auch auf Pyrrolidine und offenkettige Verbindungen angewendet werden. Als Lösungsmittel für die zirkulardichroischen Messungen diente Dioxan, lediglich bei (4) wurde Methanol verwendet.

Eingegangen am 12. Mai und 12. Juni 1967 [Z 539]

[*] Dr. H. Ripperger

Institut für Kulturpflanzenforschung
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
X 4325 Gatersleben, Kreis Aschersleben

[**] Projektionsebene senkrecht zu den Ebenen a und b in (1), N-Atom hinter C-Atom.

[1] X. Mitteilung über Untersuchungen zur optischen Rotationsdispersion und zum Circular dichroismus. – IX. Mitteilung: H. Ripperger u. H. Pracejus, Tetrahedron, im Druck.

[2] M. J. Janssen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 79, 1066 (1960).

[3] M. R. Truter, Acta crystallogr. 10, 785 (1957).

[4] W. Walter, G. Maerten u. H. Rose, Liebigs Ann. Chem. 691, 25 (1966); vgl. K. Nagarajan, M. D. Nair u. P. M. Pillai, Tetrahedron 23, 1683 (1967).

[5] E. N. Gurjanova u. L. S. Kuzina, Ž. fiz. Chim. 30, 616 (1956).

[6] J. P. Jennings, W. Klyne u. P. M. Scopes, J. chem. Soc. 1965, 7211.

[7] H. Ripperger u. K. Schreiber, Tetrahedron 23, 1841 (1967).

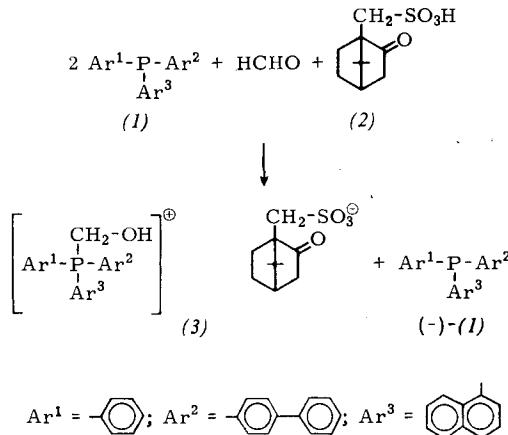
Racematspaltung unsymmetrischer Triarylphosphine^[1]

Von G. Wittig, H. J. Cristau und H. Braun^[*]

Unsymmetrische Tetraarylphosphonium-Salze haben wir mehrfach dargestellt^[2], doch konnten diese bisher nicht direkt in die Enantiomeren zerlegt werden. Deshalb versuchten wir auf dem Umweg über optisch aktive Phosphine optisch aktive Tetraarylphosphoniumsalze aufzubauen. Hierzu bedienten wir uns der Tatsache, daß Phosphine in Gegenwart von Säuren und Paraformaldehyd zu α-Hydroxymethylphosphonium-Salzen reagieren^[3], und zum anderen der „Methode der halben Mengen“ zur Racematspaltung^[4]. Am Beispiel des *p*-Biphenyl-α-naphthyl-phenyl-phosphins (1)^[5] (*F*_p = 192–193 °C) sei dieses Verfahren erläutert.

In einer Lösung von 20 mmol des Phosphins (1) in Benzol wurden 11 mmol Paraformaldehyd suspendiert und danach 10 mmol in Benzol gelöste (+)-Campher-10-sulfonsäure (2)

zugefügt. Man rührte 1 Std. und ließ über Nacht stehen, wobei das Salz (3) auskristallisierte (Ausbeute: 92%). Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand an Al_2O_3 /Brockmann mit Benzol chromatographiert. Hierbei fielen 8,6 mmol (86% Ausbeute) des Phosphins (−)-(1) an, $\text{Fp} = 194$ bis 195°C , $[\alpha]_{578}^{24} = -5,2^\circ$ ($c = 3,38$ in Methylenechlorid). Das beim Dekantieren zurückgebliebene Camphersulfonat (3) (9,2 mmol, $\text{Fp} = 111$ – 112°C) zeigte nach dreimaliger Umkristallisation einen Drehwert von $[\alpha]_{578}^{25,4} = +19,0^\circ$ ($c = 3,86$ in Methylenechlorid). Seine Rückspaltung zum Phosphin (+)-(1) gelang mit Triäthylamin in Benzol [Ausbeute: 93%, $\text{Fp} = 195$ – 196°C , $[\alpha]_{578}^{25,4} = +8,7^\circ$ ($c = 3,11$ in Methylenchlorid)]^[6].



Arbeitete man mit einem Molverhältnis der Komponenten von 1:1:1, so konnte keine Racematspaltung erreicht werden. Es war nicht möglich, die beschriebene Methode auf aliphatische oder aliphatisch-aromatische Phosphine anzuwenden, was wahrscheinlich auf die zu große Basizität dieser Verbindungen zurückzuführen ist.

Eingegangen am 29. Mai 1967 [Z 530]

[*] Prof. Dr. G. Wittig, H. J. Cristau, cand. chem. H. Braun
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] Vgl. L. Horner, F. Schedlbauer u. P. Beck, Tetrahedron Letters 1964, 1421.

[2] G. Wittig u. H. Matzura, Angew. Chem. 76, 187 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 231 (1964); H. Matzura, Dissertation, Universität Heidelberg, 1964.

[3] *J. de Girard*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 94, 215 (1882).
 [4] *W. J. Pope u. C. S. Gibson*, J. chem. Soc. (London) 101, 939 (1912).

[5] G. Wittig u. H. Matzura, unveröffentlicht.

[6] Es liegen Anzeichen dafür vor, daß die Phosphine nicht 100% optisch rein sind.

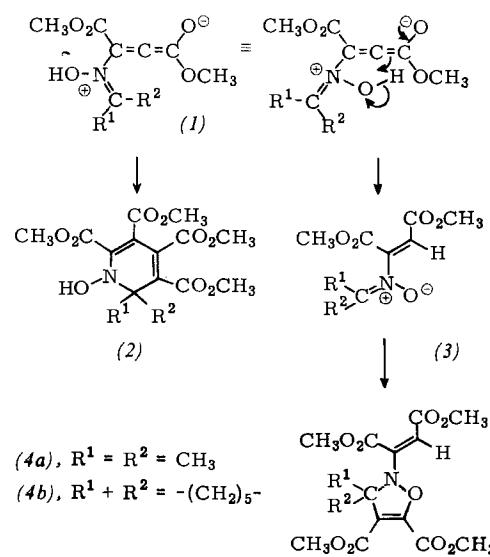
Cycloaddition mit Ketoiminen

Von E. Winterfeldt und W. Krohn [*]

Wir haben Cyclohexanon- und Acetonoxim mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester bei Raumtemperatur in Dimethylformamid bzw. Dimethylsulfoxid umgesetzt (15 Std.). Nach Eingießen in Wasser ließ sich in beiden Fällen mit 75 % Ausbeute ein Produkt isolieren, das nach Analyse und Massenspektrum als ein 2:1-Addukt anzusehen ist.

Grundsätzlich gibt es zur Bildung eines solchen Addkts zwei Wege: Bildung des 1:1-Addkts (1) mit anschließender Cycloaddition zu (2) oder Protonenverschiebung zu (3) mit anschließender Cycloaddition zu (4).

Während die analytischen Daten ($C_{15}H_{19}NO_9$ für das Produkt aus Acetonoxim)^[1] mit beiden Vorschlägen vereinbar sind, deuten die spektralen Daten auf die Struktur (4a).

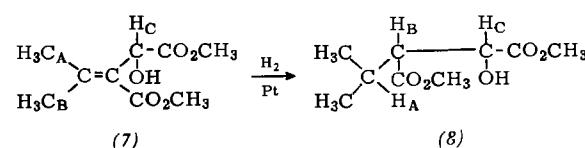


Die intensivste Spalte (base peak) im Massenspektrum tritt bei $m/e = 143$ auf und entspricht dem Fragment (5). Weitere wichtige Spitzen liegen bei $m/e = 342$ ($M - \text{CH}_3$) und 298 ($M - \text{CO}_2\text{CH}_3$).



Das UV-Spektrum in Methanol mit einem Maximum bei 280 μm ist nicht mit der Struktur (2) vereinbar, das IR-Spektrum zeigt Banden bei 1620, 1675, 1730 und 1750 cm^{-1} (keine OH-Bande), und steht damit ebenso wie das NMR-Spektrum [$\tau = 8,44$ (6), 6,37 (3), 6,28 (3), 6,18 (3), 6,15 (3), 4,51 und 3,89 (zusammen 1)] in Übereinstimmung mit der Struktur (4). Aus dem NMR-Spektrum folgt zusätzlich, daß (4a) ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Verbindungen ist, bei dem die Maleinester-Konfiguration (Produkt der *cis*-Addition) stark überwiegt (85 %). Die Protonen mit $\tau = 4,51$ und 3,89 lassen sich mit deuteriertem Methanol nicht austauschen, wodurch erneut das Vorliegen einer OH-Gruppe ausgeschlossen wird.

Folgende Abbaureaktionen beweisen die Struktur (4a): Bei der Hydrierung erhält man (6) (reduktive N-O-Spaltung und Allylhydrogenolyse), das sich als identisch mit authentischem Material erwies. Reduktion mit Zink in 10-proz. methanolischer Schwefelsäure bei Raumtemperatur (30 min) liefert (7) (reduktive Ringöffnung und Hofmann-Abbau), das bei der Hydrierung in (8) übergeht.



(7), IR: 3530, 1640, 1750 cm⁻¹.
NMR: H₃C_A τ = 8,03 (3); H₃C_B τ = 7,92 (3); CO₂CH₃
 τ = 6,35 (3), 6,27 (3); H_C τ = 5,12 (1); OH τ = 7,0 (1).

(8), IR: 3550, 1750 cm⁻¹.
 NMR: CH₃ τ = 9,0 (3), dJ = 6,5, 9,06 (3), dJ = 6,5, H_A
 τ = 7,78 (1); H_B τ = 7,52 (1), tr. J = 7; H_C τ = 5,71 (1)
 dJ = 7; CO₂CH₃ τ = 6,25 (3), 638 (3); OH τ = 7,12 (1)

Damit ist die Struktur (4a) für das Addukt mit Acetonoxim bewiesen. Analoge spektrale Daten des Adduktes mit Cyclo-

