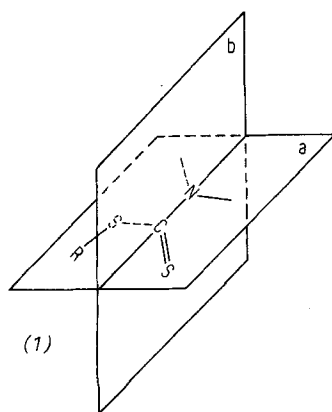


Quadrantenregel für den $n \rightarrow \pi^*$ -Cotton-Effekt von Dithiourethanen optisch aktiver Amine^[1]

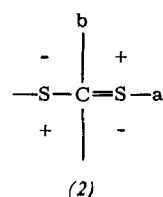
Von H. Ripperger^[*]

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.



(1)

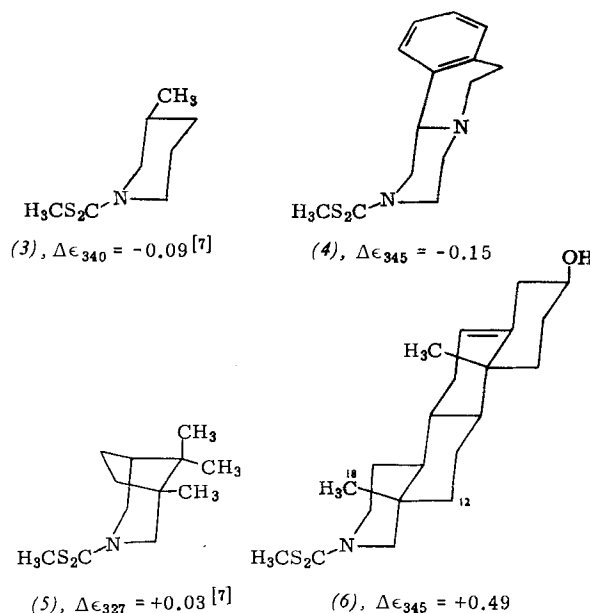
Nach den experimentellen Ergebnissen gelten die in (2)^[**] angegebenen Vorzeichen. Gleiche Vorzeichen wurden bei Lactonen gefunden^[6]. Wie dort bleibt bei der hier diskutierten Quadrantenregel für Dithiourethane die Ungleichwertigkeit der formalen C-S-Doppel- und -Einfachbindung unberücksichtigt. Diese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



(2)

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 zirkulardichroitischen 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. Gur'janova 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 bedienen 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] (Fp = 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)