

- [158] W. E. Pricer u. G. Ashwell, J. Biol. Chem. 246, 4825 (1971).
 [159] P. P. Dukes, 18. Coll. Ges. Physiol. Chem. Mosbach, Springer, Berlin 1967, S. 197.
 [160] P. P. Dukes, Biochem. Biophys. Res. Commun. 31, 345 (1968).
 [161] J. J. Woodruff u. B. M. Gesner, J. Exp. Med. 129, 551 (1969).
 [162] C. A. Apffel u. J. H. Peters, J. Theor. Biol. 26, 47 (1970).
 [163] G. Uhlenbrück u. W. Gielen, Fortschr. Neurol. Psych. Grenzg. 38, 202 (1970).
 [164] G. A. Currie, W. van Doorninck u. K. D. Bagshawe, Nature 219, 191 (1968).
 [165] G. A. Currie u. K. D. Bagshawe, Brit. J. Cancer 23, 141 (1969).
 [166] K. D. Bagshawe u. G. A. Currie, Nature 218, 1254 (1968).
 [167] G. A. Currie u. K. D. Bagshawe, Brit. J. Cancer 22, 843 (1968).
 [168] R. G. Spiro, Annu. Rev. Biochem. 39, 599 (1970).
 [169] A. Goldstone, P. Konecny u. H. Koenig, FEBS Lett. 13, 68 (1971).
 [170] A. Goldstone u. H. Koenig, Life Sci. 9, 1341 (1970).
 [171] E. Dziembor, J. Gryszkiewicz u. W. Ostrowski, Experientia 26, 947 (1970).
 [172] R. G. Spiro, New Engl. J. Med. 281, 1043 (1969).
 [173] E. G. Brunngraber, B. D. Brown u. V. Aguilar, J. Neurochem. 16, 1059 (1969).
 [174] W. Gielen, Naturwissenschaften 55, 104 (1968).

ZUSCHRIFTEN

Direkter Beweis der Nicht-Aromatizität von Phospholen und Arsolen^[1]

Von Werner Schäfer, Armin Schweig, Gottfried Märkl, Hagen Hauptmann und François Mathey^[1]

Physikalisch-chemische (Röntgen-Strukturanalyse^[2 e, g], UV-^[2 a-d, o], NMR-^[2 a-d, f, h-k, n], Dipolmoment-^[21, 4 b], Reaktionskinetik-Messungen^[2 m]), theoretisch-chemische^[3 a-c] und chemische^[2 a-d, k, o, 4 a, b] Untersuchungen über die Beteiligung der einsamen Heteroatom-Elektronenpaare an einer cyclischen Konjugation (Aromatizität) in Phospholen und Arsolen führen bisher zu widersprüchlichen Ergebnissen. Hier beschreiben wir nun einen direkten Beweis für die Nicht-Aromatizität dieser Systeme.

Abbildung 1 zeigt die Photoelektronenspektren^[5] von 1-Phenylphosphol (1), 1-Phenylphospholan (2), 1-Phenyl-2,5-dimethylphosphol (3) sowie 1-Phenyl-2,5-dimethylarsol (5) und Abbildung 2 das aus diesen Spektren und dem Spektrum von 1-Phenyl-2,5-dimethylphospholan (4) abgeleitete Korrelationsdiagramm der obersten besetzten MOs in (1) bis (5). Das Spektrum von (1) weist im Bereich niedriger Ionisierungspotentiale (IP) zwei Banden im Intensitätsverhältnis 1:1 auf. Aus Lage (9.25 eV; $\epsilon_{1g}(\pi)$ -MO in Benzol: 9.24 eV^[5]) und Form der zweiten Bande (keine Aufspaltung) geht hervor, daß zwischen Phenyl-Substituent und Phosphol-System in (1) keine Wechselwirkung besteht^[6]. Die relative Intensität der ersten Bande bedeutet, daß zwei Ionisationen in diesem Bereich liegen müssen, die nur dem antisymmetrischen MO ($a_2(\pi)$ in Cyclopentadien: 8.57 eV^[7]) und dem einsamen Elektronenpaar am Phosphoratom (8.35 eV in (2)) zugeordnet werden können. Diese Zuordnung wird beim Vergleich mit den Spektren von (3) und (4) voll bestätigt. Durch die Methyl-Substitution in 2,5-Stellung wird das

π -MO auf 8.0 eV angehoben^[8] (Folge der hyperkonjugativen Kopplung zwischen CH_3 -Gruppe und π -MO), das einsame Elektronenpaar bleibt praktisch unbeeinflußt.

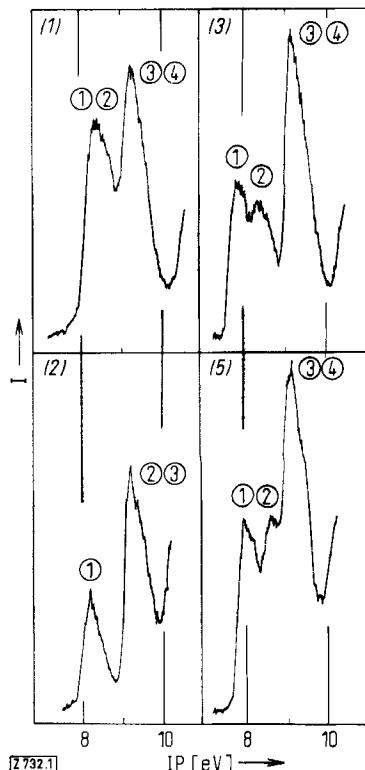


Abb. 1. PE-Spektren der Heterocyclen (1), (2), (3) und (5).

Alle verfügbaren Argumente – die einsamen Elektronenpaare in PH_3 : 10.59 eV^[10] und in AsH_3 : 10.58 eV^[10] liegen bei gleicher Energie, das π -HOMO („highest occupied MO“) in (3) ist praktisch ein 1,4-Dimethyl-cis-butadien-MO sowie quantenchemische Näherungsrechnungen^[3 c] – legen für (5) die gleiche Zuordnung wie für (3) nahe.

Unsere Resultate zeigen, daß bei allen untersuchten Verbindungen keine konjugativen Wechselwirkungen zwischen Fünf- und Sechsring bestehen (die $\epsilon_{1g}(\pi)$ -MOs in

[*] Prof. Dr. A. Schweig und Dipl.-Chem. W. Schäfer
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
355 Marburg, Biegenstraße 12

Prof. Dr. G. Märkl und Dr. H. Hauptmann
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

Dr. F. Mathey
Institut National de Recherche Chimique Appliquée
Centre de Recherche
F-91 Vert-le-Petit (Frankreich)

Benzol sind in (1) bis (5) nicht aufgespalten und bleiben praktisch energiegleich). Darüber hinaus machen sie deutlich, daß die einsamen Elektronenpaare in den Phospholen (1) und (3) sowie sehr wahrscheinlich auch im Arsoll (5)

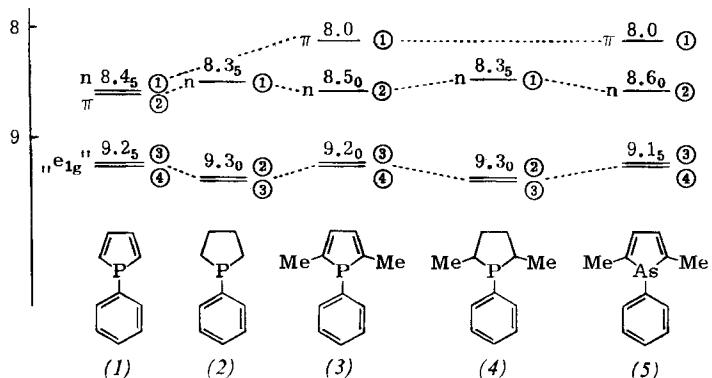


Abb. 2. Korrelationsdiagramm der obersten besetzten Molekülorbitale in den Verbindungen (1)–(5).

sich nicht an einer cyclischen Fünfring-Konjugation beteiligen (die Sättigung des *cis*-Butadien-Systems im Fünfring hat keinen merklichen Einfluß auf die Energie der einsamen Elektronenpaare). Demnach bestehen Phosphole und Arsole in ihren Grundzustandskonformationen aus lokalisierten Dien-Systemen und einsamen Heteroatom-Elektronenpaaren. In diesem Sinne sind Phosphole und Arsole nicht-aromatisch.

Eingegangen am 19. Oktober 1972 [Z 732]

[1] 20. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 19. Mitteilung: A. Schweig u. W. Tiel, noch unveröffentlicht.

[2] a) L. D. Quin u. J. G. Bryson, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5984 (1967); b) G. Märkl u. R. Potthast, Tetrahedron Lett. 1968, 1755; c) G. Märkl u. H. Haupmann, ibid. 1968, 3257; d) L. D. Quin, J. G. Bryson u. Ch. G. Marland, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3308 (1969); e) P. C. Coggon, J. F. Engel, A. T. McPhail u. L. D. Quin, ibid. 92, 5779 (1970); f) W. Egan, R. Tang, G. Zon u. K. Mislow, ibid. 92, 1442 (1970); g) W. P. Ozbirn, F. A. Jacobson u. J. C. Clardy, Chem. Commun. 1971, 1062; h) W. Egan, R. Tang, G. Zon u. K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6205 (1971); i) F. Mathey u. R. Mankowski-Favelier, Org. Magn. Res. 4, 171 (1972); j) T. Buntgaard u. H. J. Jacobson, Tetrahedron Lett. 1972, 3353; k) F. Mathey, Tetrahedron 28, 4171 (1972); l) H. Lumbroso, D. M. Berlin u. F. Mathey, C. R. Acad. Sci. Paris C 274, 100 (1972); m) W. B. Farnham u. K. Mislow, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 469; n) R. H. Bowman u. K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2861 (1972); o) G. Märkl u. H. Haupmann, Angew. Chem. 84, 438 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 439 (1972).

[3] a) D. A. Brown, J. Chem. Soc. 1962, 929; b) A. Rauk, J. D. Andose, W. G. Frick, R. Tang u. K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6507 (1971); c) H. L. Hase, A. Schweig, H. Hahn u. J. Radloff, Tetrahedron, im Druck.

[4] a) E. N. Tsvetov u. M. I. Kabachnik, Russ. Chem. Rev. 1971, 97; b) A. N. Hughes u. C. Srivannavit, J. Heterocycl. Chem. 7, 1 (1970).

[5] Die Photoelektronenspektren wurden mit dem PS-16-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England), aufgenommen.

[6] Im Gegensatz dazu findet man im Spektrum des 1-Phenylpyrrols eine Aufspaltung der beiden Benzol-Banden von ca. 0.6 eV (W. Schäfer u. A. Schweig, unveröffentlichte Ergebnisse).

[7] P. J. Derrick, L. Asbrink, O. Edquist, B.-O. Jonsson u. E. Lindholm, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 6, 203 (1971).

[8] Berechnete (MINDO/2 [9]) HOMO-Destabilisierung für 2,5-Dimethylcyclopentadien gegenüber Cyclopentadien: 0.45 eV.

[9] M. J. S. Dewar u. E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. 92, 590 (1970); N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget u. E. Haselbach, ibid. 92, 3854 (1970).

[10] G. R. Brenton, D. C. Frost, C. A. McDowell u. I. A. Stenhouse, Chem. Phys. Lett. 5, 1 (1970).

Präparative Darstellung von (1R)- und (1S)-Monodeuteropropanol durch enzymatische Austauschreaktionen

Von Helmut Günther, Florian Biller, Max Kellner und Helmut Simon^[*]

Die optische Aktivität chiraler Verbindungen des Typs CR¹R²H²H und die Stereochemie ihrer Reaktionen sind von erheblichem Interesse^[1–4]. Chemische Methoden ihrer präparativen Darstellung führen nur selten zu hohen stereochemischen Reinheiten^[3,4]. Enzymatische Umsetzungen im präparativen Maßstab sind meist aufwendig^[5]. Bedeutend einfacher und allgemein anwendbar zur Darstellung der (R)- und (S)-Enantiomeren zahlreicher Verbindungen ist eine enzymkatalysierte Eintopf-Austauschreaktion^[6]. Dabei vermittelt eine Diaphorase den Austausch zwischen den Wasserstoffatomen der Pyridinnucleotid-Coenzyme und denen des Wassers. Durch die Reversibilität der NAD-abhängigen Dehydrogenasereaktionen erfolgt dadurch auch stereospezifischer Austausch zwischen den Wasserstoffatomen des Substrats und denen des Mediums.

Im folgenden wird die Darstellung der noch nicht beschriebenen (1R)-[1-²H]- und (1S)-[1-²H]-Propanole angegeben^[7]. Zugleich scheint hier der erste Fall vorzuliegen, bei dem beide Enantiomere einer durch Deuteriumsubstitution chiralen Verbindung im präparativen Maßstab dargestellt wurden.

Arbeitsvorschrift:

Bei allen im folgenden genannten Substanzen wurden vor der Inkubation labil gebundene Protium- durch Deuteriumatome ausgetauscht.

In 290 ml D₂O wurden bei 35 °C inkubiert: 22.4 mmol Phosphatpuffer (pD: 8.0), 100 mg Äthyldiamintetraessigsäure als Natriumsalz, 200 mg Albumin (fünfmal kristallisiert) aus Hühnereiweiß, 30 mg NAD⁺, 50 mg NADH, 5200 E Diaphorase^[**], 22500 E Hefe-Alkoholdehydrogenase^[***] und 10.5 ml n-Propanol. Der Austausch des pro-R-Protiums des Propanols wurde in einem Aliquot nach 25 Std. und 42 Std. NMR-spektroskopisch zu 97 ± 5% bestimmt. Das Propanol wurde mit trockenem, äthanolfreiem Äther extrahiert; die Lösung wurde konzentriert, und durch präparative Gaschromatographie ließen sich 7.0 ml Propanol mit 13.5 Vol.-% Wasser erhalten. Der 3,5-Dinitrobenzoësäureester dieses Propanols zeigte massenspektrometrisch^[8] 0.97 ± 0.01 Deuteriumatome pro Molekül.

Entsprechend wurden 10.5 ml [1,1-²H₂]-Propanol (Fa. C. Roth, Karlsruhe) 45 Std. in H₂O inkubiert und aufgearbeitet. Der Wassergehalt betrug 17.4 Vol.-%, und der 3,5-Dinitrobenzoësäureester enthielt 1.29 ± 0.01 Deuteriumatome pro Molekül. Der Austausch betrug in diesem Falle nur 71.3%.

In Tabelle 1 sind die spezifischen Drehwerte in Abhängigkeit von der Wellenlänge angegeben. Die Übereinstimmung der Absolutwerte zeigt, daß keine optisch aktiven Verunreinigungen in den Präparaten sind, da es äußerst

[*] Dr. H. Günther, Dr. F. Biller, Dr. M. Kellner und Prof. Dr. H. Simon
Lehrstuhl für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Firma Boehringer in Mannheim; E.C. 1.6.4.3.

[***] Firma Boehringer in Mannheim; E.C. 1.1.1.1.