

Bestimmung der absoluten Konfiguration von Aminen^[***]

Von Francisc Kerek und Günther Snatzke^[*]

Neutrale Komplexe, z.B. die Cu^{II}-Komplexe $[\text{Cu}(\text{im})_2(\text{am})_2]$ (1) (im: Succinimidato, Phthalimidato; am: sterisch nicht gehindertes primäres oder sekundäres Amin)^[1] bieten eine neue und besonders einfache Möglichkeit zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von Aminen. Entgegen der früheren Behauptung^[2], daß chirale Amine als einzähnige Liganden in Kupferkomplexen nicht imstande seien, Circulardichroismus (CD) innerhalb der d-d-Banden zu induzieren, konnten wir für die Komplexe (1) zwischen 400 und 800 nm in jedem Fall zwei Cotton-Effekte entgegengesetzten Vorzeichens beobachten. Daneben findet man weitere Cotton-Effekte bei kürzeren Wellenlängen. Zur stereochemischen Korrelation eignen sich die langwelligen CD-Banden (Tabelle 1) viel besser als die kurzweligen. Für die Bestimmung der absoluten Konfiguration werden nur die Vorzeichen der Cotton-Effekte benötigt (siehe Abb. 1).

Die etwas umständliche Darstellung der Komplexe (1) nach Tschugaeff^[1] lässt sich dank ihrer kinetischen Labilität vermeiden; es genügt, einer Lösung eines „Stammkomplexes“ (z.B. mit am = Isopropylamin) in Dichlormethan, Chloroform oder Benzol das optisch aktive Amin (am*) zuzusetzen, worauf der CD sofort gemessen werden kann. Etwa ab einem Molverhältnis von 8:1 ([am*]:[Cu]) werden die Endwerte des CD erreicht, die man auch ausgehend von isolierten Komplexen (1) erhält. Die Vorzeichen der Cotton-Effekte lassen sich bereits bei viel kleinerer am*-Konzentration erkennen. Damit

wird es möglich, z.B. mit bereits 1–2 mg Aminosäureester die Zugehörigkeit in die D- oder L-Reihe festzulegen. Extremer Feuchtigkeitsausschluß ist nicht erforderlich.

Die chiroptischen Daten zweizähniger Komplexe von Aminosäuren wurden schon früher untersucht (z.B. ^[3–6]). In allen

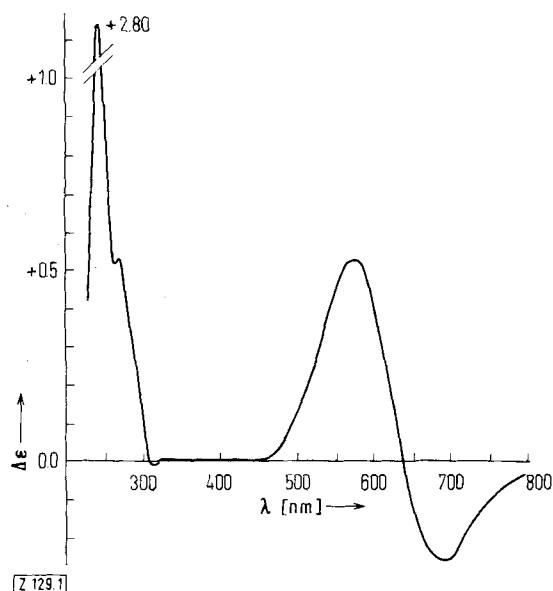


Abb. 1. CD-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{su})_2((+)-\text{sek.}-\text{BuNH}_2)_2]$. $c = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. in CH_2Cl_2 .

Tabelle 1. $\Delta\epsilon$ -Werte für einige $[\text{Cu}(\text{su})_2(\text{am}^*)_2]$ -Komplexe (1), dargestellt in situ aus $[\text{Cu}(\text{su})_2(\text{ip})_2]$ oder $[\text{Cu}(\text{su})_2(\text{py})_2]$ (su: Succinimidato; ip: Isopropylamin; py: Pyridin) in CH_2Cl_2 . $[\text{Cu}] \approx 0.001\text{--}0.01$ mol/l., $[\text{am}^*]:[\text{Cu}] \approx 2:1$ bis 40:1.

Komplex	am*	Bande II		Bande I	
		λ_{\max} [nm]	$\Delta\epsilon$ [a]	λ_{\max} [nm]	$\Delta\epsilon$ [a]
(1a)	L-Alanin-methylester	610	-0.68	705	+0.49
(1b)	L-Leucin-methylester	605	-0.62	705	+0.40
(1c)	L-Isoleucin-methylester	610	-1.56	715	+0.96
(1d)	L-Phenylalanin-methylester	625	-0.38	725	+0.20
(1e)	L-Lysin-methylester	620	-0.42	700	+0.42
(1f)	L-Prolin-methylester	620	-1.02	715	+0.60
(1g)	L-Asparaginsäure-dimethylester	620	-0.30	720	+0.18
(1h)	L-Tryptophan-methylester	610	-0.50	710	+0.30
(1i)	L-Serin-methylester	615	-0.68	710	+0.45
(1j)	L-Histidin-methylester	540 [b]	-0.18	720	+0.05
(1k)	L-Glutamin-methylester	610	-0.56	706	+0.31
(1l)	D-Valin-methylester	610*	+1.42	715	-0.82
(1m)	D-Methionin-methylester	610	+0.46	706	-0.25
(1n)	(S)-(+)-Phenyläthylamin	620	-0.40	725	+0.20
(1o)	(S)-(−)-Dehydroabietylamin	590	-0.12	700	+0.05
(1p)	6β-Amino-5α-cholestan-3β,7α-diol-3-acetat	580	-0.15	705	+0.11
(1q)	6β-Amino-5α-cholestan-3β,5α-diol-3-acetat	580	-0.17	703	+0.12
(1r)	16α-Amino-3-methoxy-1,3,5(10)-östratrien-17β-ol	606	+0.55	705	-0.16
(1s)	16β-Amino-3-methoxy-1,3,5(10)-östratrien-17β-ol	595	+0.45	690	-0.21
(1t)	16β-Amino-3-methoxy-1,3,5(10)-östratrien-17β-ol	605	-0.54	710	+0.40

[a] Umgerechnet auf $[\text{Cu}] = 1$ mol/l.

[b] Zur Bandenlage vgl. Text.

[*] Dr. F. Kerek [**] und Prof. Dr. G. Snatzke
Lehrstuhl für Strukturchemie der Universität
463 Bochum, Postfach 2148

[**] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat; ständige Adresse: Laboratorium für Organische Chemie, Polytechnisches Institut Timișoara (Rumänien)

[***] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Fällen zeigte sich bei den Prolin-Komplexen eine Vorzeichenumkehrung gegenüber den Komplexen der übrigen Aminosäuren derselben optischen Reihe. Der CD des Prolin-Komplexes (1f) bildet hingegen keine Ausnahme.

Da bei (1) die Komplexbildungskonstante von Aminen um vieles größer als von anderen möglichen Liganden ist, stören

weitere funktionelle Gruppen im allgemeinen nicht. Eine eventuelle Chelatbildung mit einer sterisch günstigen zweiten Ami-no- oder einer Hydroxy-Gruppe lässt sich leicht am Auftreten einer zusätzlichen CD-Bande um 530 nm erkennen; die 700-nm-Bande bleibt im allgemeinen aber weiter auswertbar. Leicht oxidierbare Gruppen wie —SH (Cystein) zerstören den Komplex.

Die beschriebene Methode ist viel einfacher und sicherer als die vergleichbare der Umsetzung von Aminen^[7] oder Aminoal-koholen^[7, 8] mit Lanthanoid-Reagentien oder mit dem Pentadionatonickel-Komplex^[8], bei denen im kurzwelligen Bereich (≈ 300 nm) nahe der Durchlässigkeitsgrenze der Lösungen gemessen wurde und die Vorzeichen des CD häufig vom Konzen-trationsverhältnis Substrat:Komplex abhängen.

Eingegangen am 14. November 1974 [Z 129]

[1] L. Tschugaeff, Ber. Deut. Chem. Ges. 38, 2899 (1906).

[2] E. Larsen u. I. Olsen, Acta Chem. Scand. 18, 1025 (1964).

[3] P. Pfeiffer, Angew. Chem. 53, 93 (1945), und dort zit. Lit.

isomerisiert bei Raumtemperatur sehr schnell zum Isothiocyanatidat^[3].

Wir versuchten, die Schwierigkeiten der Silbercyanidmethode durch Anwendung von Trimethylsilylcyanid zu umgehen. Dieses Reagens wurde kürzlich zur Synthese anorganischer und organischer Cyanide herangezogen^[4].

Wir setzten die entsprechenden Sulfenylchloride^[**] mit Trimethylsilylcyanid bei -10°C in Dichlormethan um. Nach der exothermen Reaktion wurde das Trimethylsilylchlorid im Va-kuum bei 0°C entfernt. Die Thiocyanatidate (1a)–(1d) (Tabelle 1) hatten die gleichen spektralen Eigenschaften wie in unseren Arbeiten^[3, 5] angegeben.

Die mit der Trimethylsilylcyanidmethode erhaltenen Thiocyanatidate waren deutlich stabiler als die mit der Silber-cyanidmethode dargestellten Verbindungen. Wir konnten tert.-Butyl(phenyl)phosphinothiocyanatidat (1d) in kristalli-ner Form gewinnen (Fp im abgeschmolzenen Röhrchen: 38 bis 42°C ; Umlagerung). (1d) war unter sorgfältigem Feuchtig-keitsausschluß bei Raumtemperatur mehrere Tage haltbar.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Phosphorthiocyanatidate (1a)–(1c) und des Phosphinothiocyanatids (1d) sowie ihrer Isomerisierungsprodukte, der Isothiocyanatidate (2a)–(2c) bzw. (2d).

Verb.	R	R'	$^{31}\text{P-NMR}$ [ppm] [a]	IR [cm^{-1}] vP=O vSCN	Kp [°C/Torr]	n_D^{20}
(1a)	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{O}$	-10.8	1270 2170	—	—
(2a)			+18.0	1275 2010	68/0.01	1.4651
(1b)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$	-7.8	1270 2173, 2185	—	—
(2b)			+21.0	1290 2008	65/0.2	1.4692
(1c) [b]	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$		-2.0	2150	—	—
cis-(2c)			+27.0		—	—
trans-(2c)			+25.5	1225 2005	—	—
(1d)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	C_6H_5	-73.0	1208, 1235 2185	—	—
(2d)			-39.0	1210, 1240 2000	97/0.01	1.5750

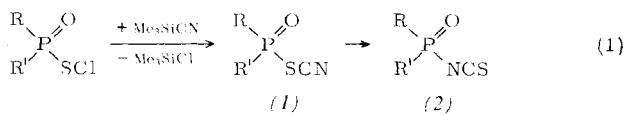
[a] δ -Werte, H_3PO_4 als Standard.

[b] (1c) isomerisiert zu cis-(2c) (64 %) und trans-(2c) (36 %) [5].

- [4] T. Yasui, J. Hidaka u. Y. Shimura, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2762 (1965).
- [5] K. M. Wellmann, S. Bogdansky, C. Piontek, C. R. Have u. M. Mathieson, Inorg. Chem. 8, 1025 (1968).
- [6] R. D. Gillard u. S. H. Laurie, Chem. Commun. 1969, 488.
- [7] G. N. Mitchell u. F. I. Carroll, J. Amer. Chem. Soc. 95, 7912 (1973).
- [8] J. Dillon u. K. Nakanishi, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4057, 4059 (1974).

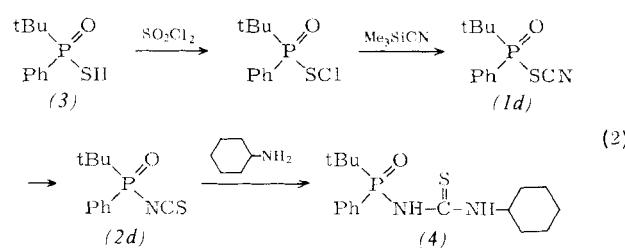
Ein neuer Weg zu Phosphor- und Phosphinothiocyanatidaten

Von Andrzej Łopusiński, Jan Michalski und Wojciech Stec^[*] Phosphor- und Phosphinothiocyanatidate (1) scheinen notwendige Zwischenstufen vieler Reaktionen zu sein, die zu den isomeren Isothiocyanatiden (2) führen^[1, 2], doch gelang es uns erst 1972, die Bildung eines Phosphorthiocyanatids bei der Reaktion von Bis(neopentyloxy)phosphorylsulfenylchlorid mit Silbercyanid nachzuweisen. Das Thiocyanatidat



[*] Dr. A. Łopusiński, Prof. Dr. J. Michalski und Doz. Dr. W. J. Stec
Polska Akademia Nauk,
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
PL 90-362 Łódź, Bociana 5 (Polen)

Aus optisch aktiver tert.-Butyl(phenyl)phosphinothiosäure (3) erhielten wir optisch aktives (1d), das im Reaktionsgemisch zu (2d)^[11] isomerisierte. (2d) konnten wir als optisch aktiven N-[tert.-Butyl(phenyl)phosphinoyl]-N'-cyclohexylthioharnstoff (4) absfangen^[***].



Den Grund für die verhältnismäßig hohe Stabilität von (1d) sehen wir angesichts unserer früheren Befunde über die Umlagerung cyclischer Phosphorthiocyanatide in der sterischen Hinderung, die die Geschwindigkeit der SCN⁻-katalysierten S_N2(P)-Isomerisierung herabsetzt. Die Existenz der relativ beständigen, optisch aktiven Verbindung (1d) spricht gegen einen Dissoziationsmechanismus.

Eingegangen am 29. November 1974 [Z 133]

[**] Dargestellt aus den Monothiosäuren [6] oder deren Triäthylammo-niumsalzen [7] mit Sulfurylchlorid in Dichlormethan (s. dazu Gl. (2)).

[***] Ausgehend von (3) [8], $[\alpha]_D^{20} = +18.5^{\circ}$, wurde nach Gl. (2) schließlich (4) erhalten, Fp = 162–164°C (Äthanol). $[\alpha]_D^{20} = +53.0^{\circ}$ (Benzol).