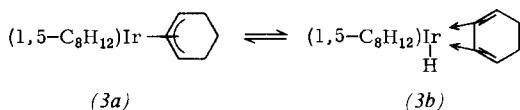


Bisher gibt es jedoch für Gleichgewichte der Art $(1) \rightleftharpoons (1a)$ oder $(2) \rightleftharpoons (2a)$ keine direkten spektroskopischen Beweise.

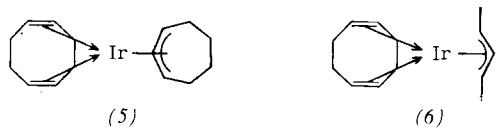
Wir synthetisierten und untersuchten jetzt die zu (1) analogen Iridiumverbindung (3). Durch Umsetzung von Di- μ -chlorobis[(1,5-cyclooctadien)iridium] (4)^[4] mit 1,3-Cyclohexadien in Ether in Gegenwart von i-C₃H₈MgBr unter UV-Bestrahlung erhielten wir (3) in Form gelbbrauner Kristalle. Die spektroskopischen Befunde beweisen, daß (3) bei Raumtemperatur mit einer Hydridform im Gleichgewicht steht und daß der Sechsring-Ligand eine fluktuierende Struktur besitzt.

Die Existenz einer Ir—H-Bindung gibt sich im IR-Spektrum (KBr) durch eine mittelstarke Absorption bei 2010 cm⁻¹, im ¹H-NMR-Spektrum ([D₈]-Toluol) durch ein breites Singulett bei $\tau = 12.6$ zu erkennen. Die Protonen des Cyclohexadien-Liganden liefern ebenfalls nur ein Singulett bei $\tau = 6.76$. Beide Singulets werden beim Erwärmen der Lösung schärfer, beim Abkühlen verbreitern sie sich und verschwinden bei ca. 280 K im Untergrund. Demnach muß ein schneller Wechsel zwischen den Formen (3a) und (3b) bestehen; das Zusammenfallen der Protonensignale des Cyclohexadien-Liganden kommt dadurch zustande, daß Hydrid-Addition und -Abstraktion jeweils zu beiden Seiten des π -Systems erfolgen kann, so daß dieses über alle sechs Ringpositionen „rotiert“. Bei Erniedrigung



der Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten von (3a). Die Temperaturabhängigkeit des ¹³C-NMR-Spektrums bestätigt diese Verhältnisse^[5].

Durch Umsetzung von (4) mit 1,3-Cycloheptadien in Gegenwart von i-C₃H₈MgBr erhaltenes Cycloheptenyl(1,5-cyclooctadien)iridium (5) verhält sich ebenso wie (3). Dagegen ergaben sich bei dem in ähnlicher Weise synthetisierten 1,5-Cyclooctadien(pentenyl)iridium (6) bisher keine Hinweise auf eine Hydridform.



Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten müssen unter Stickstoff oder Argon durchgeführt werden. Zu einer Suspension von 1.62 g (2.41 mmol) (4) in 20 ml Ether gibt man bei -78°C 2 ml 1,3-Cyclohexadien und fügt unter Röhren eine Grignard-Lösung aus 182 mg (7.49 mmol) Mg und 0.7 ml i-C₃H₈Br in 30 ml Ether zu. Man läßt langsam auf 20°C aufwärmen und bestrahlt 5 h mit UV-Licht (Hg-Hochdruckbrenner Q 81, Heraeus, Hanau). Danach werden Solvens und überschüssiges Dien abgezogen, der Rückstand wird mit 150 ml Hexan eluiert und die Lösung nach Einengen an Al₂O₃ (5 % H₂O) in einer 50 cm langen und 1.5 cm weiten Säule mit Hexan chromatographiert. Aus dem gelbbrauen Eluat kristallisiert bei -78°C analysenreines (3). Ausbeute 1.09 g (2.86 mmol; 59 %), Fp=68 bis 69°C.

Eingegangen am 20. August 1976 [Z 543]

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 60410-67-5 / (3b): 60410-68-6 / (4): 12112-67-3 /
(5): 60410-69-7 / (6): 60410-70-0.

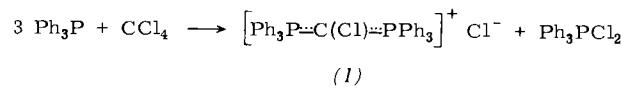
- [1] H.-O. Stühler, Dissertation, Technische Universität München 1976.
- [2] J. Müller, H.-O. Stühler u. W. Goll, Chem. Ber. 108, 1074 (1975).
- [3] H. Bönnemann, Angew. Chem. 85, 1024 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 964 (1973).
- [4] G. Winkhaus u. H. Singer, Chem. Ber. 99, 3602 (1966).
- [5] J. Müller, H.-O. Stühler, G. Huttner u. K. Scherzer, Chem. Ber. 109, 1211 (1976).

Vereinfachte Synthese von Bis(triphenylphosphoranylidemethan)

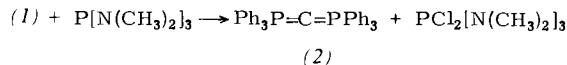
Von Rolf Appel, Fritz Knoll, Heinfried Schöler und Horst-Dieter Wihler^[*]

Hexaorganycarbodiphosphorane des Typs R₃P=C=PR₃ sind sehr reaktionsfähige Verbindungen^[1-3], die aufgrund ihres ausgeprägten Ylidcharakters begierig Protonen und Halogen abstrahieren^[4]. Ihrer verbreiteten Anwendung steht bisher die umständliche Synthese entgegen.

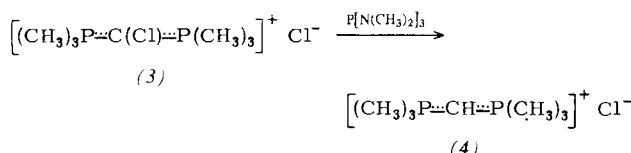
Einen bequemen Zugang zum Bis(triphenylphosphoranylidemethan) (2) eröffnet die kürzlich von uns aufgeklärte Reaktion zwischen Triphenylphosphan und Tetrachlormethan in polaren Lösungsmitteln^[5]. Dabei entstehen quantitativ [Chlor(trimphenylphosphoranylidemethyli]trimphenylphosphonium-chlorid (1) und Dichlortriphenylphosphoran.



Wir fanden jetzt, daß sich (1) mit Tris(dimethylamino)phosphan leicht zu (2) dechlorieren läßt.



Versuche, das besonders reaktive Hexamethylcarbodiphosphoran^[3a] analog durch Dechlorierung des nunmehr ebenfalls leicht aus Trimethylphosphan und CCl₄ zugänglichen [Chlor(trimethylphosphoranylidemethyli]trimethylphosphonium-chlorids (3) zu gewinnen^[6], hatten nicht den erhofften Erfolg. Die Dechlorierung von (3) findet zwar statt, das Bis(trimethylphosphoranylidemethan erweist sich jedoch als eine extrem starke Basen^[3a], die vermutlich vom Dichlortris(dimethylamino)phosphan Chlorwasserstoff abstrahiert, so daß nur [Trimethylphosphoranylidemethyli]trimethylphosphonium-chlorid (4) gefunden wird.



Arbeitsvorschrift:

Die Umsetzung wird in einem 250-ml-Kolben mit seitlichem Hahn und aufgesetzter Umkehrfritte vorgenommen, der zuvor ausgeheizt und mit Argon gespült wurde. 40.0 g (0.066 mol) (1) und 10.8 g (0.066 mol) Tris(dimethylamino)phosphan werden in 150 ml Benzol gerührt. (1) löst sich nur wenig, die Suspension färbt sich langsam gelb. Nach 24 h wird die Mischung möglichst rasch (vorgeheiztes Ölbad) zum Sieden gebracht und sofort durch die Umkehrfritte filtriert. Beim Abkühlen kristallisiert (2) aus dem bereits trüb durchgelaufenen

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dr. F. Knoll, Dipl.-Chem. H. F. Schöler, Dipl.-Chem. H.-D. Wihler
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

Filtrat. Es wird abfiltriert und zweimal mit Diethylether gewaschen. Anschließend trocknet man (2) bei Raumtemperatur im Vakuum. Ausbeute 21.8 g (61 %); Fp = 213 bis 215°C, Lit. [1]: 208 bis 210°C.

Eingegangen am 20. August 1976 [Z 544]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 58513-97-6 / (2): 7533-52-0 / Tris(dimethylamino)phosphan: 1608-26-0.

- [1] F. Ramirez, N. B. Desau, B. Hansen u. N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. 83, 3539 (1961).
- [2] J. S. Driscoll, D. W. Grisley, J. V. Pustinger, J. E. Harris u. C. N. Matthews, J. Org. Chem. 29, 2427 (1964); C. H. Birum u. C. N. Matthews, J. Am. Chem. Soc. 88, 4198 (1966).
- [3] a) O. Gusev u. H. Schmidbaur, J. Am. Chem. Soc. 97, 6281 (1975); b) M. Sakhawat Hussain u. H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. 31b, 721 (1976).
- [4] R. Appel, F. Knoll u. H. Veltmann, Angew. Chem. 88, 340 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 315 (1976).
- [5] R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.-D. Wihler u. H. Veltmann, Chem. Ber. 109, 58 (1976).
- [6] R. Appel, R. Milker u. I. Ruppert, Chem. Ber., im Druck.

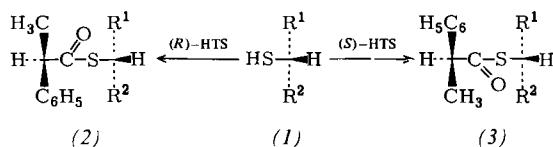
Bestimmung der absoluten Konfiguration von chiralen Thiolen durch ^1H -NMR-Spektroskopie diastereomerer Thiolester^{**}

Von Günter Helmchen und Roland Schmierer[†]

Professor Vladimir Prelog zum 70. Geburtstag gewidmet

Für chirale Alkohole und Amine sind mehrere einfache Methoden zur Bestimmung der absoluten Konfiguration und enantiomeren Reinheit bekannt^[1]. Das Fehlen entsprechender Methoden für Thiole hat die stereochemische und mechanistische Erforschung dieser Stoffklasse bisher erheblich behindert^[2]. Wir fanden nun, daß sich diastereomere Thiolester der Hydratropasäure (HTS) und anderer α -substituierter Phenyllessigsäuren in ihren ^1H -NMR-Spektren signifikant unterscheiden. Aus den Vorzeichen der Differenzen der Signallagen konstitutionsäquivalenter Protonen läßt sich auf einfache Weise die relative Konfiguration der Thiolester und – da die absolute Konfiguration der HTS bekannt ist^[3] – die absolute Konfiguration der Thiole ermitteln. Zusätzlich ist es in vielen Fällen möglich, anhand der NMR-Spektren oder durch Gaschromatographie die Zusammensetzung von Diastereomergemischen und damit die enantiomere Reinheit der Thiole zu bestimmen.

Unsere Methode läßt sich in einer *Regel* zusammenfassen: Ein chirales Thiol HSCHR¹R² besitzt die absolute Konfiguration des Formelbildes (1), wenn das Signal von R¹ des Thioesters (2) bei tieferem Feld auftritt als das Signal von R¹ des Thioesters (3) und/oder das Signal von R² des Thioesters (2) bei höherem Feld auftritt als das Signal von R² des Thioesters (3).



Die Regel gründet sich auf zwei Argumente:

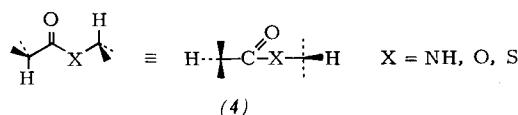
1. Daten aus der Literatur sowie ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren analoger Amide, Ester und Thiolester von α -Alkyl-

[*] Dr. G. Helmchen, cand. chem. R. Schmierer

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Den Herren J. Reboll und Dr. H. Fritz (Ciba-Geigy AG) danken wir für Kernresonanzspektren.

phenylessigsäuren zeigen, daß diese Verbindungen ein näherungsweise ebenes Grundgerüst (4) haben. Vom gleichen Thiol abgeleitete diastereomere HTS-Thiolester liegen demnach in den Konformationen (2) und (3) vor.



2. Die unterschiedlichen Signallagen der diastereotopen Gruppen R¹ und R² resultieren aus einem unterschiedlichen Abschirmungseffekt (up-field shift) der Phenylgruppe. Dieser wirkt auf die Gruppe R² in (2) („cisoide“ Anordnung von R² und Phenyl) stärker als in (3) („transoide“ Anordnung von R² und Phenyl). Das Umgekehrte gilt für R¹.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Signale [a] der Thiolester (2) und (3).

	$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \\ -\text{S}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{R}^2 \end{array}$	(2)		(3)	
		δ [ppm] in CDCl ₃	δ [ppm] in C ₆ D ₆	δ [ppm] in CDCl ₃	δ [ppm] in C ₆ D ₆
(a)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \alpha \\ \\ -\text{S}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \beta \end{array}$	α 1.24 β 0.874 γ 1.203	1.16 0.863 1.080	1.19 0.848 1.266	1.07 0.839 1.186
(b)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \alpha \\ \\ -\text{S}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \beta \\ \\ \text{H}_\delta \end{array}$	α 0.877 β 0.830 γ 0.783 δ 1.806	0.818 0.935 0.650 1.806	0.790 0.657 0.856 1.988	0.698 0.748 0.782
(c)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \alpha, \beta \\ \\ \text{H}_3\text{C} \\ \\ -\text{S}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \delta \end{array}$	α 4.791 β 4.617 γ 1.723 δ 0.811	4.907 4.740 1.775 0.632	4.546 4.441 1.574 0.879	4.666 4.559 1.628 0.742

[a] Bruker HX-90-E (PFT, 25°C, 0.1 M Lösungen, TMS als innerer Standard).

[b] Quasi-Singulett der Halbwertsbreite 7 Hz.

[c] Signalzuordnung der Methylgruppen aufgrund von Entkopplungsexperimenten und Lösungsmitteleffekten.

[d] Nahezu zentrale symmetrische Multipletts; α : 6 Linien mit Abständen > 1 Hz, β : 8 Linien mit Abständen < 1 Hz.

Experimentell überprüft wurde die Regel an den in Tabelle 1 dargestellten Verbindungen mit bekannter absoluter Konfiguration^[4]. Eine weitere Bestätigung folgt aus der Tatsache, daß eine weitgehende Übereinstimmung mit analogen Amiden und Estern besteht, für die eine entsprechende Regel an mehr als 30 Diastereomerenpaaren ohne Ausnahme bestätigt worden ist.

Arbeitsvorschrift:

Eine von Stickstoff durchperlte Lösung von 1 mmol Thiol und 3 mmol 2-Phenylpropionylchlorid in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff wird auf 50 bis 60°C erwärmt, bis Dünnenschichtchromatogramme den gewünschten Umsatz anzeigen (1 bis 3 d). Zur Zersetzung des überschüssigen Acylchlorids wird eingedampft und während ca. 2 h mit 2 ml Dioxan/Wasser (1:1) gerührt. Die nach Verteilen der Lösung zwischen Ether/Benzol (7:3) und 1 N NaOH sowie Waschen mit Wasser, Trocknen und Eindampfen der organischen Phase mit 80 bis 90% Ausbeute anfallenden Thiolester werden, wenn nötig, durch präparative