

Vorzeichen des beobachteten Reflexions-Cotton-Effekts auf die absolute Konfiguration von Molekülen mit einem Chiralitätszentrum schließen kann.

Die absolute Konfiguration der chiralen Moleküle wurde in Analogie zur Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur^[2] durch die Sequenz von Ligandenparametern charakterisiert. Verschiedene Systeme von Ligandenparametern wurden daraufhin untersucht, ob zwischen der mit ihnen definierten absoluten Konfiguration von Molekülen mit Chiralitätszentrum und dem durch sie induzierten Schraubungssinn ein Zusammenhang besteht, der die Voraussage der absoluten Konfiguration von Verbindungen unbekannter Struktur ermöglicht. Die Ordnungszahl, die dem Cahn-Ingold-Prelog-System zugrundeliegt, ist hierzu nicht geeignet. Ausgehend von der „Raumerfüllung“ der Liganden haben wir empirisch ein System zur Interpretation unserer Messungen an Substanzen mit einem Chiralitätszentrum erarbeitet. Die Rangordnung der Liganden in bisher untersuchten Molekülen zeigt Tabelle 1. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration gelingt wie folgt:

1. Die vier Liganden a, b, c, d eines Chiralitätszentrums mögen nach Tabelle 1 die Rangordnung a > b > c > d haben. Orientiert man ein Molekülmodell auf solche Weise, daß der Ligand d vom Beobachter am weitesten entfernt ist, so wird dem Molekülmodell das Symbol der absoluten Konfiguration R_V zugeordnet, wenn die Reihenfolge a, b, c dem Uhrzeigersinn entspricht, anderenfalls das Symbol S_V .

2. Moleküle der absoluten Konfiguration R_V verursachen in flüssig-kristalliner Lösung einen positiven Reflexions-Cotton-Effekt, solche der Konfiguration S_V einen negativen.

Tabelle 1. Rangordnung zur Ermittlung der absoluten Konfiguration aus dem Reflexions-Cotton-Effekt.

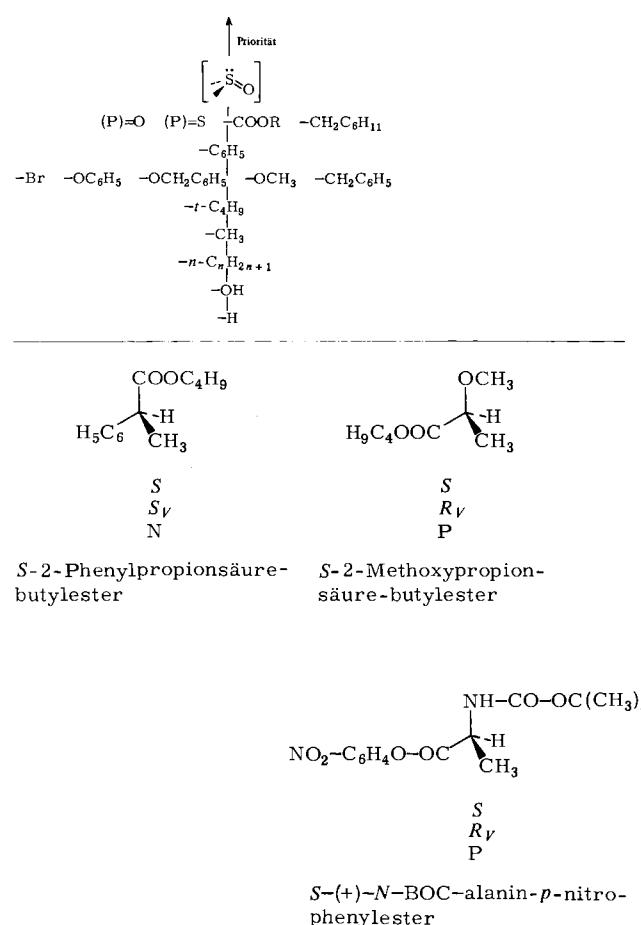


Abb. 1. Absolute Konfiguration nach a) Cahn-Ingold-Prelog, b) R_V , S_V -System sowie c) Vorzeichen des beobachteten Reflexions-Cotton-Effekts für Moleküle mit einem Chiralitätszentrum.

Über 100 Verbindungen mit einem Chiralitätszentrum ordnen sich bisher in dieses Schema ein^[3]. Auch der von Gottarelli et al.^[4] aus Messungen im sichtbaren Bereich für Gastsubstanzen extrapolierte Drehsinn der induzierten Helixstrukturen läßt sich in ein erweitertes Schema entsprechend Tabelle 1 einordnen. Moleküle mit Chiralitätszentren in Ringen sowie mit mehreren Chiralitätszentren, solche mit verzweigten Liganden oder Liganden, die den Wirtsmolekülen ähnlich sind, können noch nicht eindeutig durch eine Rangfolge klassifiziert werden.

Eingegangen am 17. August 1977 [Z 829 b]

CAS-Registry-Nummern:

S-2-Phenylpropionsäure-butylester: 64114-09-6 /
S-2-Methoxypropionsäure-butylester: 28310-92-1 /
S-(+)-N-BOC-alanin-*p*-nitrophenylester: 2483-49-0.

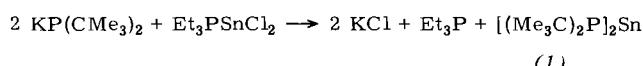
- [1] E. H. Korte, B. Schrader, S. Bualek, H. J. Krabbe, Angew. Chem. 89, 830 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 11 (1977).
[2] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 385 (1966).
[3] S. Bualek, Dissertation, Universität Dortmund 1975; H. J. Krabbe, Dissertation, Universität Dortmund 1977; J. Oelichmann, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1975; H. Heggemeier, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1975. Über Einzelheiten der Untersuchungen werden wir in J. Chem. Res. (M) 1977 berichten.
[4] G. Gottarelli, B. Samori, S. Marzocchi, C. Stremmenos, Tetrahedron Lett. 1975, 1981; G. Gottarelli, B. Samori, C. Stremmenos, Chem. Phys. Lett. 40, 308 (1976).

Dimeres Bis(di-*tert*-butylphosphino)stannandiyl: Ein cyclisches Phosphor-Zinn-Ylid^[**]

Von Wolf-Walter du Mont und Heinz-Jürgen Kroth^[*]

Berichte über die Stabilisierung carbenanaloger Stannylen (Stannandiyle) durch Bis(trimethylsilyl)methyl- und Trimethylsilylamino-Substituenten haben eine zum Teil kontroverse Diskussion darüber hervorgerufen, ob und in welcher Weise derartige Stannylen in Lösung oder in festem Zustand assoziieren und ob die Farbigkeit solcher Verbindungen durch monomere Spezies verursacht wird^[1].

Uns gelang jetzt die Synthese von Bis(di-*tert*-butylphosphino)stannandiyl (1), dem ersten nur mit R_2P -Gruppen substituierten Stannylen^[2], durch Umsetzung von Kalium-di-*tert*-butylphosphid mit der stöchiometrischen Menge an Triethylphosphan-dichlorstannandiyl^[2] bei -78 bis -40°C in Toluol^[3]:

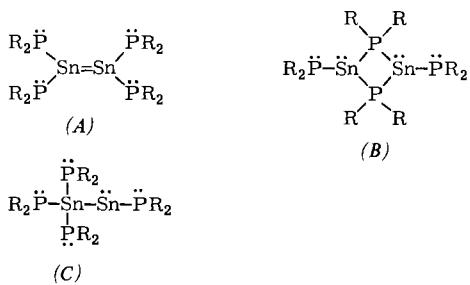


(1) löst sich gut in Toluol, Ethern sowie aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit intensiv roter Farbe. Durch Kristallisation aus Pentan bei -25°C wird die Verbindung mit ca. 40 % Reinausbeute in orangefarbenen Kristallen erhalten. Die kryoskopische Molekülmassenbestimmung in Benzol zeigt, daß (1) in diesem Lösungsmittel dimer vorliegt (ber.: 409.1 (monomer), gef.: 765)^[4].

Für die Struktur der dimeren Verbindung kamen vor allem die Alternativen (A)–(C) in Frage:

[*] Dr. W.-W. du Mont, Dr. H.-J. Kroth
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



Die dem Bau von in festem Zustand dimerem $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}^{[5]}$ entsprechende Formulierung (A) ist auszuschließen, da im ^{31}P -NMR-Spektrum von (1) zwei Hauptsignale mit ganz verschiedenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten $^{1}\text{J}^{(31)\text{P}^{117,119}\text{Sn}}=328$, Triplet $^{1}\text{J}^{(119)\text{Sn}^{31}\text{P}}=1800$ Hz, Dublett $^{1}\text{J}^{(119)\text{Sn}^{31}\text{P}}=1086$ Hz] $^{[6]}$. Dieses Aufspaltungsmuster ist offensichtlich nur mit Struktur (B) vereinbar und ermöglicht zugleich die Zuordnung der ^{31}P -Resonanzen: $\delta(\text{P}_{\text{Ring}})=19.1$, $^{1}\text{J}^{(31)\text{P}^{117/119}\text{Sn}}=1707/1782$ Hz; $\delta(\text{P}_{\text{terminal}})=67$, $^{1}\text{J}^{(31)\text{P}^{117/119}\text{Sn}}=1035/1071$ Hz. Das ^{1}H -NMR-Signal der $(t\text{Bu})_2\text{P}$ -Gruppen außerhalb des Rings erscheint als scharfes Dublett [$\delta(^1\text{H})=0.9$, $^{3}\text{J}(\text{HP})=10.0$ Hz], das die Signalgruppe der $(t\text{Bu})_2\text{P}$ -Gruppen im Diphosphadistannetanring $[(\text{AX}_2)_2\text{Sn}]$ überlagert.

Nimmt man an, daß die nichtbindenden Elektronenpaare am Zinn in (1, B) stereochemisch aktiv sind, so sollte für die räumliche Anordnung der R_2P -Liganden am Vierring noch die Möglichkeit zur Bildung von *cis*- und *trans*-Isomeren bestehen. Wir erhielten bei wiederholten Synthesen von (1) immer nur das gleiche einheitliche Produkt. Die kinetische Stabilität von (1) auch in Gegenwart von Triethylphosphan oder Dimethoxyethan zeigt, daß keine raschen Austauschgleichgewichte vorliegen. Für die bemerkenswerte Stabilität des Phosphor(III)-Zinn(II)-Vierringsystems in (1) spricht auch der Befund, daß Versuche zur Einführung von drei Di-*tert*-butylphosphino-Gruppen am Zinn(IV) – vermutlich aus sterischen Gründen – bisher mißlangen, während der nucleophile Angriff der dritten Phosphinogruppe am Zinn(II) bei der Dimerisierung von Bis(di-*tert*-butylphosphino)stannandiyl zum Diphosphadistannetan offenbar sogar mit einem Energiegewinn einhergeht.

Arbeitsvorschrift

Unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit werden 1.88 g (10 mmol) $\text{KP}(t\text{Bu})_2$ in 50 ml Toluol aufgeschämmmt. Bei -78°C gibt man dazu 4.5 ml einer 1 M Lösung von $\text{Et}_3\text{PSnCl}_2$ in Toluol und röhrt ca. 4 h bei -40°C . Die tiefrote Reaktionslösung wird vom Niederschlag abgetrennt, unter vermindertem Druck auf etwa ein Drittel eingeengt und zur Kristallisation nach Zusatz von 20 ml Pentan auf -25°C gekühlt. Das Rohprodukt wird nochmals aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute ca. 1 g (45%) orangerotes (1), $\text{Fp}=148$ bis 150°C (Zers.).

Eingegangen am 6. September 1977 [Z 831]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 64146-55-0 / $\text{KP}(t\text{Bu})_2$: 64146-54-9 / $\text{Et}_3\text{PSnCl}_2$: 64163-61-7 / ^{119}Sn : 14314-35-3.

- [1] D. H. Harris, M. F. Lappert, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 895; C. D. Schaeffer, J. J. Zuckerman, J. Am. Chem. Soc. 96, 7160 (1974); M. Veith, Angew. Chem. 87, 287 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 263 (1975); P. Foley, M. Zeldin, Inorg. Chem. 14, 2264 (1975); D. Hänsgen, J. Kuna, B. Ross, Chem. Ber. 109, 1797 (1976); M. F. Lappert, P. P. Power, Adv. Chem. Ser. 157, 70 (1976).

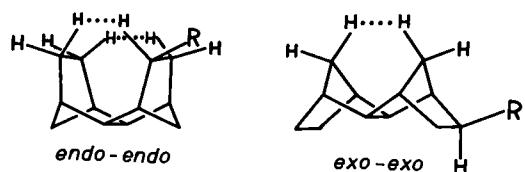
- [2] W.-W. du Mont, 2nd Int. Conf. Organomet. Coord. Chem. Ge, Sn, Pb, Nottingham 1977, Abstr.
- [3] Reaktionen von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{P}(\text{CMe}_3)_2$ oder $\text{Li}-\text{P}(\text{CMe}_3)_2$ mit Zinndihalogeniden ergeben unter vergleichbaren Bedingungen stets die koordinationspolymeren Stannylene ($\text{Me}_3\text{C}_2\text{PSnX}$): W.-W. du Mont, H. Schumann, Angew. Chem. 87, 354 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 368 (1975); W.-W. du Mont, B. Neudert, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [4] Im Massenspektrum von (1) erscheint bei $70^{\circ}\text{C}/70\text{eV}$ ein sehr schwaches Signal bei $m/e=410$, nicht aber das Molekülion des Dimers. Die Elementaranalyse ergab korrekte Werte.
- [5] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 261.
- [6] NMR-Impulspektrometer Bruker SXP 33.55 MHz für ^{119}Sn , 36.44 MHz für ^{31}P . Positives Vorzeichen entspricht Verschiebung zu niedrigem Feld gegenüber Me_4Sn bzw. 85proz. H_3PO_4 .

Struktur zweier stark gespannter Tetracyclododecane^{[[**]]}

Von Otto Ermer^[4]

Vor mehr als 15 Jahren haben Winstein et al. hochgespannte polycyclische Kohlenwasserstoffe dargestellt und versucht, mit sehr einfachen Kraftfeldbetrachtungen anormal hohe CH-Streckschwingungsfrequenzen zu interpretieren^[11]. Diese Verbindungen sind auch für heutige stark verfeinerte Kraftfeldmethoden gute Testobjekte. Als Beispiel werden hier Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von Derivaten des *endo*-*endo*- und *exo*-*exo*-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecans [(1) bzw. (2)] mit denen von Kraftfeldrechnungen^[21] verglichen. (1) und (2) bestehen aus kondensierten Norbornangerüsten^[3] und weisen infolge von H...H-Abstoßungen ungewöhnlich große C—C—C-Winkel auf. Die beiden Winkel C(1)—C(2)—C(3) und C(6)—C(7)—C(8) im *endo*-*endo*-Isomer (1) übersteigen den Tetraederwinkel um ca. 18° (Abb. 1a, b).

Die Strukturen je zweier racemischer Derivate von (1) und (2) wurden bestimmt [(3)–(6); Tabelle 1, Abb. 1]^[4].



(1), R = H
(3), R = 3,5-Dinitrobenzoat
(4), R = Hydrogenphthalat

(2), R = H
(5), R = 3,5-Dinitrobenzoat
(6), R = *p*-Nitrobenzoat

Für den Kohlenwasserstoffrest des schlecht verfeinerbaren Strukturmodells von (4) ($R=0.131$; Tabelle 1) ergeben sich unbrauchbare Bindungslängen und Temperaturbewegungsparameter. Ähnliche Effekte zeigen sich abgemildert bei (6), während man für (3) zwar normale Temperaturbewegung, jedoch ebenfalls fragwürdige Bindungslängen erhält. Die aromatischen Substituenten verhalten sich jeweils normal. Aus Differenz-Fourier-Synthesen ergeben sich partielle Fehlordnungen, vermutlich weil die asymmetrischen Einheiten ein statistisches Gemisch beider Enantiomere enthalten („enantiomeric disorder“^[5]). Im nichtzentrosymmetrisch kristallisieren-

[*] Dr. O. Ermer
Abteilung für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.