

tetrachlorid sind sie fast unlöslich. Mit kalter starker Schwefelsäure erhält man eine violette Lösung. Baumwolle wird hübsch orangerot gefärbt.



5.5'-Dimethoxy-thioindigo (VIIb) wurde ähnlich aus 0.2 g 3-Hydroxy-5-methoxy-thionaphthen erhalten. Ausb. 0.15 g (75% d. Th.). Die oberhalb von 300° schmelzenden blau-violetten Nadeln lösen sich in Dioxan, mäßig in Benzol, spärlich in Äthanol und Kohlenstofftetrachlorid. Baumwolle wird tiefviolett gefärbt, mit dunklerem Ton als durch das 7.7'-Isomere.



CARL DJERASSI und ARTHUR LÜTTRINGHAUS

Optical rotatory dispersion studies, IL¹⁾

Über Trithione, XV²⁾: Die anomale Rotationsdispersion optisch aktiver Terpen-trithione

Aus dem Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, California, und dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 22. Februar 1961)

Herrn Prof. K. Freudenberg zum 75. Geburtstag gewidmet

Das (+)-Campho-trithion (I) hat (in Isooctan) ein typisches Trithion-Absorptionsspektrum mit Maxima bei 225, 248, 281, 342 und 417 m μ sowie einer schwachen Schulter bei etwa 495 m μ . Trotz der hohen Extinktion von I gelang die Messung der vollständigen Rotationsdispersionskurve zwischen 650 und 260 m μ ; sie zeigt eine Serie von 4 positiven Cotton-Effekten, in der Lage entsprechend den 4 langwelligsten Maxima der Absorptionskurven, die somit alle aktiv sind. Analog verhält sich das aus (+)- α -Pinen gewonnene Trithion (II) mit 4 negativen Cotton-Effekten.

Im Laufe der letzten Jahre haben die Messungen der anomalen optischen Rotationsdispersion im Ultravioletten umfangreiche Anwendung in der organischen Chemie erfahren³⁾. Da diese Messungen den Bereich der Absorptionsmaxima im Ultravioletten miteinfassen müssen, sind die ersten Untersuchungen⁴⁾ zumeist an Carbonylverbindungen durchgeführt worden, die ja im Gebiet um 300 m μ Absorptionsmaxima mit geringer (durchweg $\epsilon < 100$) Extinktion haben. Anschließend sind dann

¹⁾ XLVIII. Mitteil.: C. DJERASSI, E. LUND, E. BUNNENBERG und B. SJÖBERG, J. Amer. chem. Soc. 83, 2307 [1961].

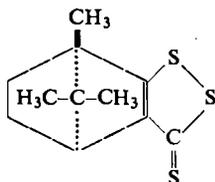
²⁾ XIV. Mitteil.: U. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. 635, 109 [1960].

³⁾ C. DJERASSI, Optical Rotatory Dispersion: Applications to Organic Chemistry, Mc Graw-Hill Book Co., New York 1960.

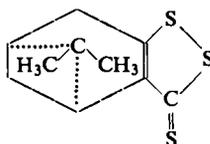
⁴⁾ C. DJERASSI, E. W. FOLTZ und A. E. LIPPMAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 4354 [1955], und spätere Mitteil.

weitere Chromophore in die optisch aktiven Verbindungen eingeführt worden, unter Bevorzugung langwelliger absorbierender schwefelhaltiger Gruppen, wie Dithiocarbamate⁵⁾, Xanthate^{5,6)}, cyclische Disulfide⁷⁾, Thioncarbäthoxyderivate⁸⁾, Phenylthiohydantoine⁸⁾, Acylthioharnstoffe⁹⁾; in Ausnahmefällen kamen auch die im allgemeinen wenig stabilen Thioketone direkt zur Messung¹⁰⁾. Für alle diese Stoffklassen erwies sich als charakteristisch, daß die Cotton-aktiven Absorptionsbanden sehr kleine Extinktionskoeffizienten haben.

Bereits in der ersten Publikation über Trithione¹¹⁾ ist ein optisch aktives Trithion (II) beschrieben, von B. BÖTTCHER 1942 aus (+)- α -Pinen und Schwefel bei 220° gewonnen. War selbst unter solchen recht drastischen Bedingungen die optische Aktivität erhalten geblieben, so bot sich für die Darstellung von Trithionderivaten unter Beibehaltung



I. (+)-Campho-trithion

II. Trithion aus (+)- α -Pinen

der Konfiguration der Stammverbindung die wesentlich milder verlaufende, ergiebigere und sehr allgemein anwendbare Trithionsynthese aus β -Ketoestern, Tetraphosphordecasulfid und Schwefel¹²⁾ an. Auf diese Weise entsteht aus Campher-carbonsäure-(3)-äthylester das Camphotrithion¹³⁾; der Ketoester aus (+)-Campher liefert es optisch aktiv in der (+)-Form (I)¹⁴⁾, Gegenstand vorliegender Untersuchung. Sein Absorptionsspektrum ist in der Lage der Maxima wie der Größe von ϵ ziemlich lösungsmittelabhängig (vgl. Versuchsteil); am besten differenziert erscheint es in dem unpolaren Isooctan mit Maxima bei 225, 248, 281, 342 und 417 $m\mu$ sowie einer schwachen Schulter um 495 $m\mu$ mit einem ϵ von nur 170, während die übrigen Maxima sehr hohe Extinktionskoeffizienten zwischen 6000 und 10200 haben. Diese starken Absorptionsbanden ließen eine durchlaufende Messung der Rotationsdispersion kaum möglich erscheinen.

5) B. SJÖBERG, A. FREDGA und C. DJERASSI, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5002 [1959].

6) T. M. LOWRY und H. HUDSON, *Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A* **232**, 117 [1933].

7) C. DJERASSI, A. FREDGA und B. SJÖBERG, *Acta chem. scand.* **15**, 417 [1961].

8) C. DJERASSI, K. UNDHEIM, R. C. SHEPPARD, W. G. TERRY und B. SJÖBERG, *Acta chem. scand.*, im Druck.

9) C. DJERASSI und K. UNDHEIM, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5755 [1960].

10) C. DJERASSI und D. HERBST, *J. org. Chemistry*, im Druck; vgl. *l. c.* ³⁾, Seite 192–193.

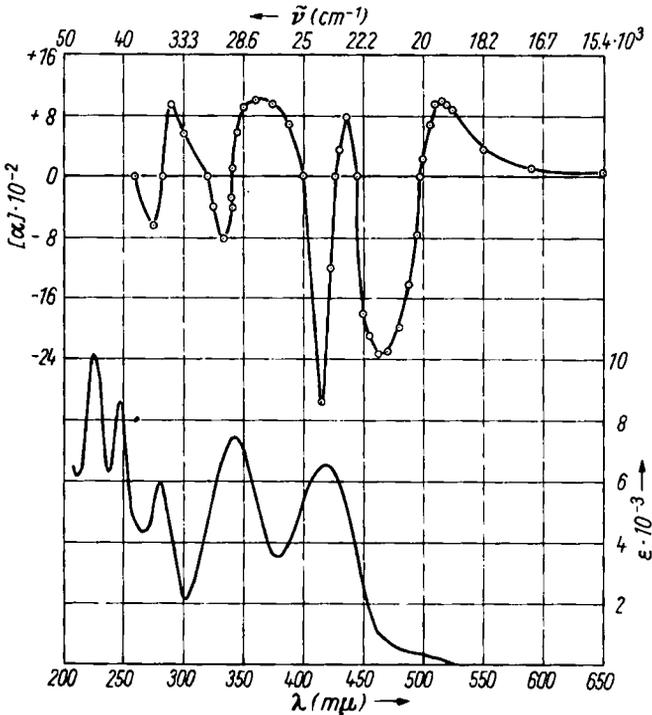
11) B. BÖTTCHER und A. LÜTTRINGHAUS, *Liebigs Ann. Chem.* **557**, 89 [1947].

12) Diplomarbeit ULRICH SCHMIDT, Univ. Freiburg i. Br. 1951; durchgeführt in Halle (Saale) 1950; Dtsch. Bundes-Pat. 909 097 v. 28. 2. 1951; N. LOZAC'H und L. LEGRAND, *C. R. heb. Séances Acad. Sci.* **234**, 1291 [1952].

13) Dissertat. H. TREFZGER, Univ. Freiburg i. Br. 1955; U. SCHMIDT, A. LÜTTRINGHAUS und H. TREFZGER, *Liebigs Ann. Chem.* **631**, 129 [1960].

14) Die Formeln I und II sind entsprechend der von K. FREUDENBERG, W. LWOWSKI und W. HOHMANN, *Liebigs Ann. Chem.* **587**, 213 [1954]; **594**, 76 [1955], für (+)-Campher und (+)- α -Pinen abgeleiteten Konfiguration geschrieben. Auch haben wir die Bezeichnungweise, z. B. (+)-Campher von FREUDENBERG übernommen, statt D-Campher nach KLYNE bzw. R-Campher nach CAHN-INGOLD-PRELOG.

Dies gelang jedoch durch Verwendung kurzer (1-cm-)Küvetten und sehr stark verdünnter Lösungen ($c = 0.07$ bis 0.002), und zwar in dem neuen Rudolph-Spektropolarimeter mit automatischer Registrierung; so konnte das gesamte Gebiet vom Langwelligen bis hinab zur Wellenlänge von $260 \text{ m}\mu$ erfaßt werden. Wie Abbild. 1



Abbild. 1. (+)-Campho-trithion (I).

Untere Kurve: Absorptionsspektrum, Maßstab für $\epsilon \cdot 10^{-3}$ auf der rechten Ordinate.

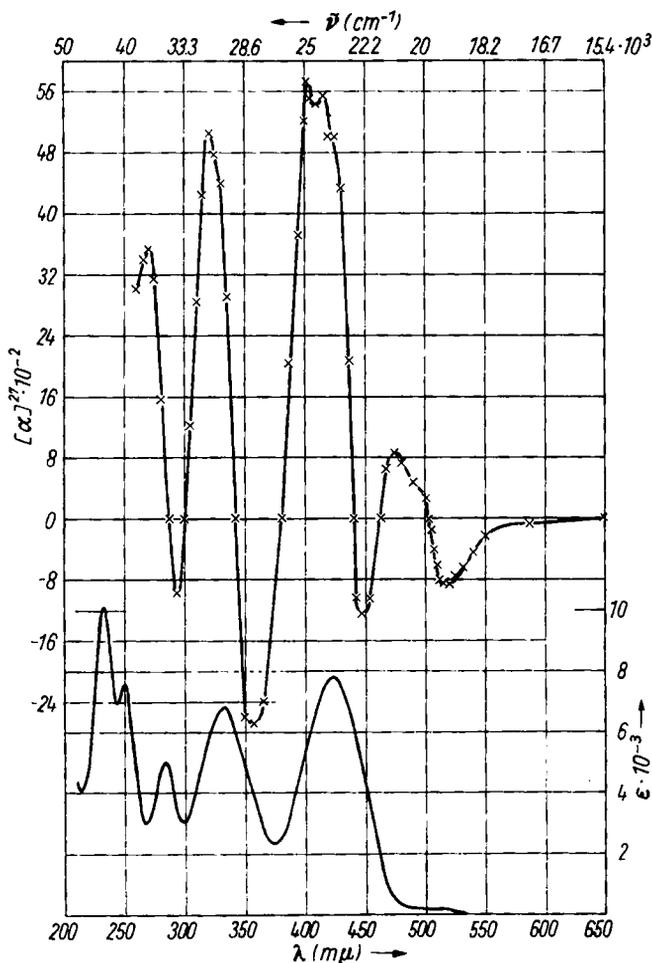
Obere Kurve: Rotationsdispersion, Maßstab für $[\alpha]^{27} \cdot 10^{-2}$ auf der linken Ordinate.

zeigt, bietet die Rotationsdispersionskurve von I das seltene Bild einer Serie von vier positiven Cotton-Effekten¹⁵⁾, deren „midpoint“ (d. h. hier [bei positivem Cotton-Effekt] der meist in der Nähe der Drehungs-Null-Linie liegende *Wendepunkt* des auf ein Extremum¹⁶⁾ nach links unten verlaufenden Kurventeiles) jedesmal recht gut mit den Maxima der Absorptionskurve bei 495 , 417 , 342 und $281 \text{ m}\mu$ zusammenfällt. Daraus geht eindeutig hervor, daß jede dieser vier Absorptionsbanden Cotton-aktiv ist. Ob das auch für die Maxima bei 248 und $225 \text{ m}\mu$ zutrifft, war mit unserem bis $260 \text{ m}\mu$ reichenden Spektropolarimeter nicht zu entscheiden, jedoch ist zu erwarten, daß dies durch Messungen des Zirkulardichroismus mit der kürzlich beschriebenen, bis

¹⁵⁾ Zur Nomenklatur und der Art der Wiedergabe experimenteller Daten vgl. I. c.³⁾, Kapitel 2, sowie C. DJERASSI und W. KLYNE, Proc. chem. Soc. [London] 1957, 55.

¹⁶⁾ Von W. MOFFITT und C. DJERASSI, vgl. I. c.³⁾, Seite 14/15, eingeführte Sammelbezeichnung für die Maxima (*peaks* = Gipfel) und Minima (*troughs* = Täler) der Rotationsdispersionskurven, um Verwechslungen mit den Maxima der Absorptionskurven sicher auszuschließen.

220 $m\mu$ arbeitenden Apparatur¹⁷⁾ möglich sein wird. Im Versuchsteil sind auch die Absorptionsbanden sowie die Daten der Rotationsdispersion in Methanol- und in Dioxanlösung angegeben. Obgleich die Absorptionskurven in diesen polaren Lösungsmitteln von denen in Isooctan beträchtlich differieren, z. B. statt des Maximums bei 248 $m\mu$ nur eine Schulter bei 240–242 $m\mu$ und auch in anderen Maxima bzw. Extrema die mit der Polarität des Lösungsmittels zumeist sich verstärkende, früher schon als Regel erkannte¹⁸⁾ hypsochrome Verschiebung aufweisen, erscheint auch in diesen Solventien die Serie der vier Cotton-Effekte. Besonders bemerkenswert ist, daß in



Abbild. 2. Trithion aus (+)- α -Pinen (II).

Untere Kurve: Absorptionsspektrum, Maßstab für $\epsilon \cdot 10^{-3}$ auf der rechten Ordinate.
Obere Kurve: Rotationsdispersion, Maßstab für $[\alpha]_D^{27} \cdot 10^{-2}$ auf der linken Ordinate.

¹⁷⁾ M. GROSJEAN und M. LEGRAND, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **251**, 2150 [1960].

¹⁸⁾ C. DJERASSI, R. RINIKER und B. RINIKER, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6377 [1956].

Methanol und Dioxan auch der erste, um 500 m μ liegende Cotton-Effekt klar erscheint, obgleich in diesen Medien die schwache, aber deutliche, in Isooctan auftretende Schulter bei 495–500 m μ im *Absorptionsspektrum* nicht erkennbar ist.

Das eingangs erwähnte, aus (+)- α -Pinen und Schwefel erhaltene Trithion (II), von dem noch ein 18 Jahre altes Präparat vorlag¹¹⁾, das wohl erhalten war und dessen Menge für die Reinigung und Messung — wenigstens in Isooctan — noch ausreichte, zeigte völlig analoge Eigenschaften. Entsprechend den Absorptionsmaxima bei 233, 251, 283, 332, 422 und 500–510 m μ (Schulter mit $\epsilon = 140$) finden sich wieder vier ausgeprägte, und zwar hier *negative* Cotton-Effekte, den vier langwelligen Banden zugehörend (Abbild. 2). Auch hier bleibt das kurzwellige Gebiet, die Maxima bei 233 und 251 m μ enthaltend, noch zu untersuchen. Die Konstitution II kann nur mit Vorbehalt wiedergegeben werden, da lediglich durch Synthese — Schwefelung bei 220°, also unter etwas drastischen Bedingungen —, Analyse und optische Aktivität belegt, nicht aber durch Abbau gesichert. Für unsere Fragestellung erscheint vorerst wesentlich, daß auch in diesem kondensierten Trithionsystem alle vier der Messung zugänglichen Absorptionsbanden Cotton-aktiv sind.

Auf Grund der vorstehend beschriebenen Ergebnisse kommt Untersuchungen an weiteren optisch aktiven Trithionderivaten variierten Bautyps besonderes Interesse zu. Solche Arbeiten sind geplant.

Frau RUTH RECORDS danken wir für die Dispersionsmessungen, Herrn Dipl.-Chem. R. CRUSE für präparative Arbeiten, der NATIONAL SCIENCE FOUNDATION für finanzielle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(+)-*Campho-trithion* (I): Die Darstellung aus Campher-carbonsäure-(3)-äthylester, P₄S₁₀ und Schwefel in Schwefelkohlenstoff im Autoklaven in 32-proz. Ausbeute ist bereits beschrieben¹³⁾. Verwendet man den (+)-Ester, so entsteht in gleicher Ausbeute das optisch aktive (+)-Campho-trithion (I). Es wurde für die Dispersionsmessungen nochmals bei 110°/0.01 Torr sublimiert und aus Aceton und Essigester umkristallisiert. Orangegelbe Prismen vom Schmp. 177–178° (zuvor Kristall-Umwandlung!).

$$[\alpha]_{578}^{25} : +94.8^{\circ} \quad [\alpha]_{546}^{25} : +179.8^{\circ} \quad (0.7\text{-proz. in Dimethylformamid})$$

Die *Absorptionsmessungen* wurden in Stanford (Frl. B. BACH) wie in Freiburg (Frl. B. BURGDORF) im registrierenden Spektrophotometer CARY Modell 14 ausgeführt.

in *Methanol*

$$\epsilon_{225 \text{ m}\mu}^{\text{Max}} : 10900, \quad \epsilon_{240 \text{ m}\mu}^{\text{(Schulter)}} : 6600, \quad \epsilon_{285 \text{ m}\mu}^{\text{Max}} : 6220, \quad \epsilon_{330 \text{ m}\mu}^{\text{Max}} : 5130, \quad \epsilon_{411 \text{ m}\mu}^{\text{Max}} : 8950$$

in *Dioxan*

$$\epsilon_{225 \text{ m}\mu}^{\text{Max}} : 11500, \quad \epsilon_{242 \text{ m}\mu}^{\text{(Schulter)}} : 7100, \quad \epsilon_{285 \text{ m}\mu}^{\text{Max}} : 6120, \quad \epsilon_{335 \text{ m}\mu}^{\text{Max}} : 6380, \quad \epsilon_{415 \text{ m}\mu}^{\text{Max}} : 8430$$

in *Isooctan*

$$\epsilon_{225 \text{ m}\mu}^{\text{Max}} : 10200, \quad \epsilon_{248 \text{ m}\mu}^{\text{Max}} : 8700, \quad \epsilon_{281 \text{ m}\mu}^{\text{Max}} : 6000, \quad \epsilon_{342 \text{ m}\mu}^{\text{Max}} : 7450, \quad \epsilon_{417 \text{ m}\mu}^{\text{Max}} : 6600, \\ \epsilon_{495 \text{ m}\mu}^{\text{(Schulter)}} : 175$$

Die Messung der *Rotationsdispersion* wurde ausschließlich ausgeführt in einem selbst-registrierenden RUDOLPH-Spektropolarimeter¹⁹⁾ in 1-cm-Küvetten; nur für die langwelligen Bezirke fanden auch die üblichen 5-cm-Rohre Verwendung. Die Konzentrationen lagen zwischen 0.05 und 0.07 (bei 650–500 m μ) bzw. 0.002 und 0.005 (bei 500–260 m μ); die Temperatur lag zwischen 26 und 28° C.

Spezifische Drehungen

in Methanol

$[\alpha]_{650}$: +28°, $[\alpha]_{589}$: +59°, $[\alpha]_{497}$: +582°, $[\alpha]_{435}$: -1140°, $[\alpha]_{425}$: +1260°, $[\alpha]_{400}$: -1890°, $[\alpha]_{350}$: +2940°, $[\alpha]_{335}$: +1895° (Schulter), $[\alpha]_{320}$: -1260°, $[\alpha]_{295}$: +3780°, $[\alpha]_{272}$: -3490°, $[\alpha]_{260}$: +9070°

in Dioxan

$[\alpha]_{650}$: +68°, $[\alpha]_{589}$: +85°, $[\alpha]_{498}$: +956°, $[\alpha]_{455}$: -2540°, $[\alpha]_{435}$: +1410°, $[\alpha]_{398}$: -4200°, $[\alpha]_{360}$: +3810°, $[\alpha]_{325}$: 0°, $[\alpha]_{300}$: +3180°, $[\alpha]_{272}$: -11200°, $[\alpha]_{260}$: -5270°

in Isooctan

$[\alpha]_{650}$: +73°, $[\alpha]_{589}$: +133°, $[\alpha]_{515}$: +1020°, $[\alpha]_{462}$: -2320°, $[\alpha]_{435}$: +786°, $[\alpha]_{415}$: -2970°, $[\alpha]_{360}$: +1000°, $[\alpha]_{333}$: -800°, $[\alpha]_{290}$: +943°, $[\alpha]_{275}$: -640°, $[\alpha]_{260}$: 0°

Trithion aus (+)- α -Pinen (II): Das Präparat war seinerzeit von B. BÖTTCHER durch Schwefelung bei 220° aus einem α -Pinen mit $[\alpha]_D^{25}$: +40.5° gewonnen worden (die höchsten Literaturwerte liegen bei +48 bis 50°). Das damals von uns weiter gereinigte Präparat¹¹⁾ vom Schmp. 106° zeigte in 4.5-proz. Chloroformlösung $[\alpha]_{656}^{25}$: +5.35°; $[\alpha]_{617}^{25}$: $\pm 0^\circ$; $[\alpha]_D^{25}$: -12°.

Es wurde jetzt nochmals bei 100°/0.05 Torr sublimiert und zweimal aus Aceton/Äthanol umkristallisiert: orangebraune Prismen vom Schmp. 106.5°; da der Schmp. sehr scharf war und die spezif. Drehung über mehrere Reinigungsoperationen hin konstant blieb, ist // zweifellos optisch rein.

$[\alpha]_{578}^{25}$: -48.5°; $[\alpha]_{546}^{25}$: -132.5° (1-proz. in Dimethylformamid)

Absorptionsspektrum in Isooctan (vgl. Abbild. 2, untere Kurve):

Maxima bei	233	251	283	332	422	500–510 m μ (Schulter)
ϵ	10720	7550	5000	6800	7800	140

Spezif. Drehung in Isooctan bei 27° (vgl. Abbild. 2, obere Kurve)

$[\alpha]_{650}$: -15°, $[\alpha]_{589}$: -68°, $[\alpha]_{517}$: -876°, $[\alpha]_{475}$: +842°, $[\alpha]_{447}$: -1250°, $[\alpha]_{415}$: +5450°, $[\alpha]_{403}$: +5680°, $[\alpha]_{355}$: -2660°, $[\alpha]_{320}$: +5050°, $[\alpha]_{293}$: -938°, $[\alpha]_{270}$: +3540°, $[\alpha]_{260}$: +3020°

¹⁹⁾ H. RUDOLPH und R. BRUCE, J. opt. Soc. America 49, 1127 [1959].