

HERBERT WOLF¹⁾, EDWARD BUNNENBERG und CARL DJERASSI

Optical Rotatory Dispersion Studies, LXXXVIII²⁾

Vergleichende Messungen der Optischen Rotationsdispersion und des Zirkulardichroismus der *N*-Phthalyl-Derivate von Aminen und α -Aminosäuren

Aus dem Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, California
(Eingegangen am 5. August 1963)

Messungen der Optischen Rotationsdispersion und des Zirkulardichroismus von *N*-Phthalyl-aminen beweisen die Existenz von mindestens einer optisch-aktiven Absorptionsbande im Bereich oberhalb von 300 μ , die im UV-Spektrum nicht erkennbar ist. Aus dem Vorzeichen der zugehörigen Cotton-Effekt-Kurve kann die absolute Konfiguration bestimmt werden: *N*-Phthalyl-Derivate optisch-aktiver Amine der (R)-Reihe zeigen einen negativen Cotton-Effekt, solche der (S)-Reihe einen positiven. Entsprechende Messungen an *N*-Phthalyl-Derivaten von α -Aminosäuren führten zum Nachweis von mindestens zwei optisch-aktiven Absorptionsbanden, die wiederum im UV-Spektrum nicht erkennbar sind. Die vorliegende Untersuchung stellt ein weiteres Beispiel dar für die Anwendung der Optischen Rotationsdispersion und besonders des Zirkulardichroismus zur Ermittlung verdeckter Absorptionsbanden.

Die in letzter Zeit in unserem Laboratorium durchgeführten Untersuchungen³⁻⁹⁾ betrafen vergleichende Messungen der UV-Absorption, der Optischen Rotationsdispersion (ORD) und des Zirkulardichroismus (ZD) einer Reihe optisch-aktiver Chromophore. Diese Untersuchungen hatten ursprünglich ein dreifaches Ziel:

1. durch Messung des Zirkulardichroismus ausgewählter Verbindungen den Nachweis zu erbringen für die Richtigkeit der früher^{10,11)} nur durch Messung der Optischen Rotationsdispersion erfolgten Ermittlung der optischen Aktivität bestimmter Absorptionsbanden,
2. für die Optische Rotationsdispersion und den Zirkulardichroismus denjenigen Anwendungsbereich in der organischen Chemie zu skizzieren, für den aus beiden spektroskopischen Methoden identische Informationen erhältlich sind und

¹⁾ Postdoctorate research fellow 1962/63 (von der Univ. Freiburg/Brsg.).

²⁾ LXXXVII. Mittel.: C. DJERASSI und E. BUNNENBERG, Proc. chem. Soc. [London] 1963, 299.

³⁾ E. BUNNENBERG, C. DJERASSI, K. MISLOW und A. MOSCOWITZ, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2823 [1962].

⁴⁾ C. DJERASSI, H. WOLF und E. BUNNENBERG, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4552 [1962].

⁵⁾ C. DJERASSI, H. WOLF und E. BUNNENBERG, J. Amer. chem. Soc. **85**, 324 [1963].

⁶⁾ K. MISLOW, E. BUNNENBERG, R. RECORDS, K. WELLMAN und C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1342 [1963].

⁷⁾ C. DJERASSI, H. WOLF, D. A. LIGHTNER, E. BUNNENBERG, K. A. TAKEDA, T. KOMENO und K. KURIYAMA, Tetrahedron [London] **19**, 1547 [1963].

⁸⁾ H. WOLF, E. BUNNENBERG, C. DJERASSI, A. LÜTTRINGHAUS und A. STOCKHAUSEN, Liebigs Ann. Chem., im Druck [1963].

⁹⁾ C. DJERASSI, H. WOLF und E. BUNNENBERG, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2835 [1963].

¹⁰⁾ C. DJERASSI, „Optical Rotatory Dispersion: Applications to Organic Chemistry“, McGraw-Hill Book Co., New York 1960.

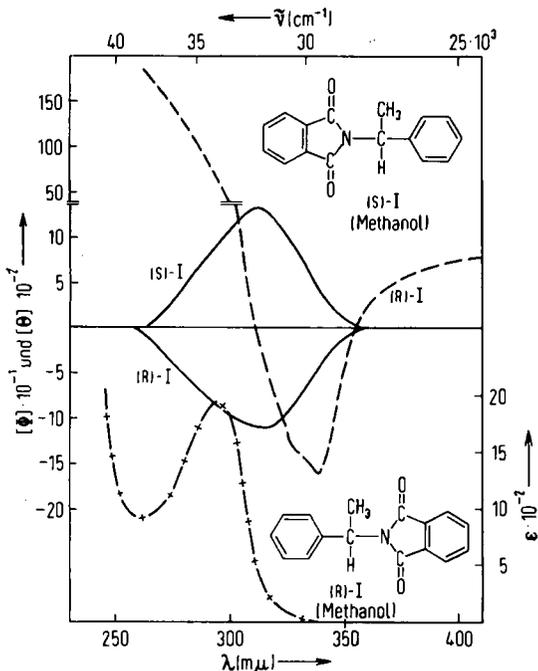
¹¹⁾ C. DJERASSI, Pure appl. Chem. **2**, 475 [1961].

3. Beispiele zu finden, bei denen eine der beiden Methoden spezielle Informationen liefert, die aus der anderen nicht erhältlich sind.

Der Phthalimid-Chromophor bietet ein ausgezeichnetes Beispiel für alle drei genannten Fälle. Von den bisher durchgeführten Untersuchungen stammt eine von J. H. BREWSTER und S. F. OSMAN¹²⁾, die das Rotationsdispersionsverhalten einer Reihe von *N*-Phthalyl- α -phenyl-äthylaminen untersucht haben durch Vergleich der oberhalb des Hauptabsorptionsmaximums gemessenen ORD-Spektren mit den durch Drude-Analyse berechneten. Eine Arbeit aus unserem Laboratorium¹³⁾ beschäftigte sich mit den ORD-Spektren der *N*-Phthalyl-Derivate von α -Aminosäuren. Keine dieser Untersuchungen^{12,13)} beantwortete eindeutig die Frage, ob die 292- μ -Absorptionsbande der Phthalimide optisch-aktiv ist. Vergleichende Messungen der Optischen Rotationsdispersion und des Zirkulardichroismus erschienen also angebracht. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit derartigen Untersuchungen und den daraus abzuleitenden Schlußfolgerungen, die zum Teil unerwartet waren.

N-PHTHALYL-AMINE

N-Phthalyl-(+)-(R)- α -phenyl-äthylamin (I) hat ein UV-Maximum bei 293 μ mit Schulter bei 300 μ . Die ORD-Kurve des Antipoden von I war im Bereich von 600 bis 330 μ gemessen worden¹²⁾ und umfaßte gerade noch das erste Extremum¹⁴⁾



Abbild. 1
 ZD-Spektrum (—),
 ORD-Spektrum (---)
 und UV-Spektrum (+ - +)
 des *N*-Phthalyl-(+)-(R)- α -phenyl-äthylamins ((R)-I)
 in Methanol.
 ZD-Spektrum (—) des
N-Phthalyl-(−)-(S)- α -phenyl-äthylamins ((S)-I)
 in Methanol

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. **82**, 5754 [1960].

¹³⁾ C. DJERASSI, E. LUND, E. BUNNENBERG und J. S. SHEEHAN, J. org. Chemistry **26**, 4509 [1961].

¹⁴⁾ Zur Nomenklatur der Optischen Rotationsdispersion siehe Kapitel 2 in l. c.¹⁰⁾ und C. DJERASSI und W. KLYNE, Proc. chem. Soc. [London] **1957**, 55. Zur Nomenklatur des Zirkulardichroismus und der Art der Wiedergabe experimenteller Daten siehe l. c.²⁾

ihrer Cotton-Effekt-Kurve. In Abbild. 1 ist die von uns durch den Bereich der UV-Absorptionsbande gemessene ORD-Kurve der Verbindung I wiedergegeben. Dem negativen Cotton-Effekt entspricht eine negative ZD-Absorptionsbande¹⁴⁾ mit Maximum bei $315 \mu\mu$ ¹⁵⁾, das gegenüber dem UV-Maximum bei $293 \mu\mu$ um $22 \mu\mu$ bei längeren Wellen liegt. Zur Ergänzung ist das positive ZD-Spektrum mit Maximum bei $313 \mu\mu$ des (-)-(s)-Antipoden von I ebenfalls abgebildet. Aus der Lage der ZD-Maxima beider Antipoden von I schließen wir, daß bei $315 \mu\mu$ eine optisch-aktive Absorptionsbande schwacher Extinktion liegt, die durch die wesentlich stärkere Absorptionsbande bei $293 \mu\mu$ völlig verdeckt wird. Die Ermittlung sehr schwacher oder völlig verdeckter Absorptionsbanden mit Hilfe der Optischen Rotationsdispersion und besonders des Zirkulardichroismus stellt eine Anwendung dieser beiden Methoden von erheblicher theoretischer und praktischer Bedeutung dar. Bei Untersuchungen von Verbindungen mit schwefelhaltigen Chromophoren⁴⁾, von α -Jodketosteroiden mit äquatorialer Jod-Position⁵⁾, von atropisomeren Biphenylen⁶⁾, von Nitrosteroiden⁹⁾ und von α,β -ungesättigten Säuren¹⁶⁾ ist darauf hingewiesen worden. Die bisherigen Untersuchungen deuten darauf hin, daß bei den *N*-Phthalyl-aminen dem Maximum bei $293 \mu\mu$ der Absorptionsbande der Phthalimidgruppe kein optisch aktiver Elektronenübergang oder ein nur sehr schwacher zu entsprechen scheint.

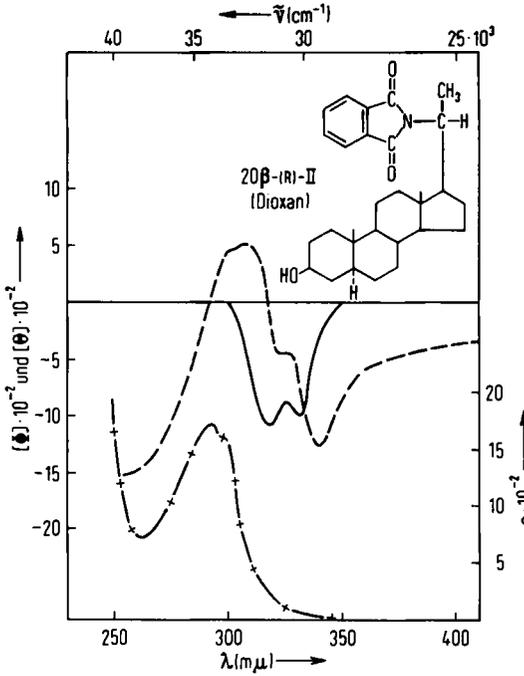
Für die optische Inaktivität oder sehr kleine Aktivität der Absorptionsbande bei $293 \mu\mu$ bieten Abbild. 2 und 3 mit den Spektren des *N*-Phthalyl- 20β -amino- 5α -pregnanols-(3β) (II) und seines 20α -Epimeren eine weitere Bestätigung. Im Bereich oberhalb von $300 \mu\mu$ liegen dagegen zwei optisch-aktive Absorptionsbanden, erkenntlich an den beiden negativen ZD-Maxima des 20β -Epimeren und dem entsprechenden positiven ZD-Maximum bzw. der positiven Schulter des 20α -Epimeren. Die ORD-Spektren entsprechen den ZD-Spektren und zeigen für beide Epimere zwei sich teilweise überlagernde Cotton-Effekt-Kurven. Für das 20β -Epimere (Abbild. 2) liegt der Wendepunkt der ersten (negativen) Cotton-Effekt-Kurve bei etwa $332 \mu\mu$, die aus ihrem Gipfel direkt in die zweite (negative) Cotton-Effekt-Kurve mit Wendepunkt bei $317 \mu\mu$ übergeht. Daß die zweite unvollkommen ausgebildete Cotton-Effekt-Kurve negativ ist, kann besonders gut aus dem ZD-Spektrum abgeleitet werden. Für die Interpretation des ORD-Spektrums des 20α -Epimeren (Abbild. 3) gelten analoge Überlegungen. Der Wendepunkt der ersten (positiven) Cotton-Effekt-Kurve liegt bei etwa $334 \mu\mu$, derjenige der zweiten (positiven) bei etwa $320 \mu\mu$.

Bei den noch zu diskutierenden *N*-Phthalyl-Derivaten der α -Aminosäuren konnten durch ZD- und ORD-Messungen ebenfalls zwei optisch-aktive Elektronenübergänge in diesem Spektralbereich festgestellt werden.

Die ORD- wie die ZD-Spektren der Abbild. 2 und 3 erlauben außerdem eine stereochemische Interpretation, da aus dem Vorzeichen der Cotton-Effekt-Kurven bzw. der ZD-Absorptionsspektren die absolute Konfiguration der 20 -Aminogruppe

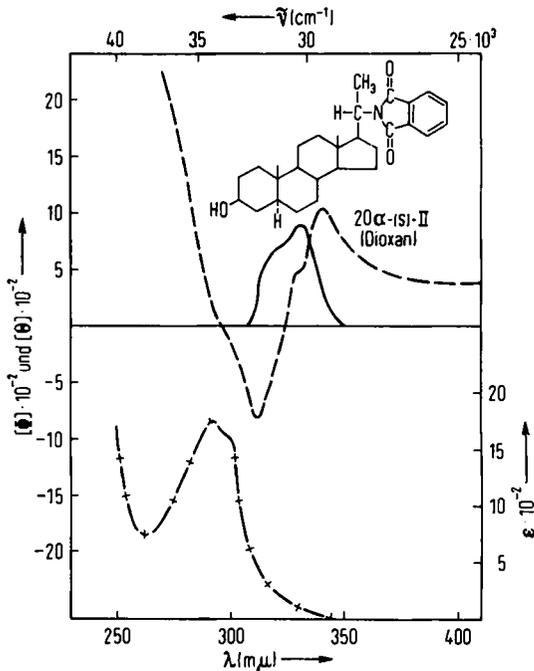
¹⁵⁾ BREWSTER und OSMAN¹²⁾ berechneten mit Hilfe einer zweigliedrigen Drude-Gleichung aus dem in Chloroform aufgenommenen Spektrum $\lambda_0 = 322 \mu\mu$, was befriedigend mit unserer Messung übereinstimmt.

¹⁶⁾ U. WEISS und H. ZIFFER, *J. org. Chemistry* **28**, 1248 [1963]. Der Nachweis einer schwachen $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande bei α,β -ungesättigten Estern ist durch spektroskopische Untersuchung von W. D. CLOSSON, S. F. BRADY, E. M. KOSOWER und P. C. HUANG, *J. org. Chemistry* **28**, 1161 [1963], erbracht worden.



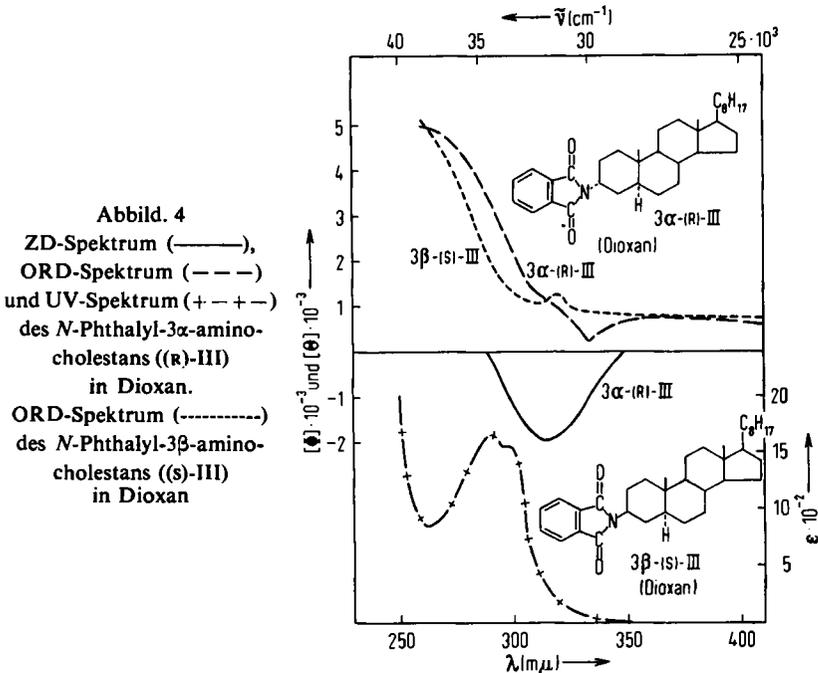
Abbild. 2
 ZD-Spektrum (—),
 ORD-Spektrum (---)
 und UV-Spektrum (+--+)
 des *N*-Phthalyl-20β-amino-
 5α-pregnanols-(3β) ((*R*)-II)
 in Dioxan

Abbild. 3
 ZD-Spektrum (—),
 ORD-Spektrum (---)
 und UV-Spektrum (+--+)
 des *N*-Phthalyl-20α-amino-
 5α-pregnanols-(3β) ((*S*)-II)
 in Dioxan



in Steroiden bestimmt werden kann. Diese Möglichkeit der Konfigurationsbestimmung ist möglicherweise von Bedeutung für das Gebiet der Steroidalkaloide¹⁷⁾. Die aus 20-Amino-steroiden mit Salicylaldehyd gebildeten Schiffschen Basen sind kürzlich¹⁸⁾ ebenfalls für Konfigurationsbestimmungen genutzt worden, ebenso wie die Xanthate^{4, 19)} und Nitrite^{9, 19)} der 20-Hydroxy-steroide.

Die Rotationsstärke — ausgedrückt als Wert der molaren Amplitude der Cotton-Effekt-Kurve oder der molaren Elliptizität des ZD-Absorptionsmaximums — von Xanthaten²⁰⁾ und Nitriten^{9, 19, 21)} der 3-Hydroxy-steroide ist sehr gering. Es war daher von Interesse, die *N*-Phthalyl-Derivate von 3-Amino-steroiden zu untersuchen.



Wie Abbild. 4 zeigt, tritt im ORD-Spektrum des *N*-Phthalyl-3 β -amino-cholestans (III) nur eine Schulter auf, während überhaupt keine ZD-Absorption meßbar war. Das 3 α -Epimere von III zeigt dagegen eine deutliche, wenn auch schwache, negative Cotton-Effekt-Kurve und eine entsprechende negative ZD-Absorption. Der aus dem UV-Spektrum nicht erkennbare optisch-aktive Elektronenübergang liegt wiederum bei etwa 315 $\text{m}\mu$.

Die geringe Rotationsstärke aller Derivate der 3-Hydroxy- und 3-Amino-steroide kann am besten mit der Tatsache erklärt werden, daß weitgehend freie Drehbarkeit der in 3-Stellung befindlichen chromophoren Gruppen möglich ist²⁰⁾. Daß das

17) Vgl. z. B. R. GOUTAREL, Tetrahedron [London] 14, 126 [1961].

18) D. BERTIN und M. LEGRAND, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 256, 960 [1963].

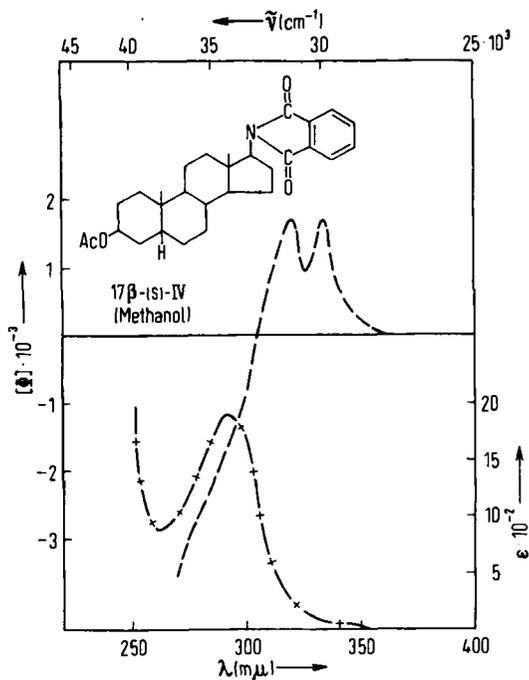
19) C. DJERASSI, I. T. HARRISON, O. ZAGNETKO und A. L. NUSSBAUM, J. org. Chemistry 27, 1173 [1962].

20) B. SJÖBERG, D. J. CRAM, L. WOLF und C. DJERASSI, Acta chem. scand. 16, 1079 [1962].

21) M. LEGRAND und R. VIENNET, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 225, 2985 [1962].

ORD-Spektrum des 3α -Epimeren von III dennoch einen deutlicheren Cotton-Effekt zeigt als das des 3β -Epimeren (Abbild. 4), dürfte wahrscheinlich auf eine geringe Beeinträchtigung der freien Drehbarkeit des 3α -Substituenten durch die axialen Wasserstoffatome an C-1 und C-5 zurückzuführen sein und damit auf das schwache Überwiegen eines bestimmten Rotationsisomeren. Im Gegensatz dazu ist bei den in 20-Stellung substituierten Steroiden durch die Nachbarschaft der angularen 18-Methylgruppe die freie Drehbarkeit des 20-Substituenten erheblich eingeschränkt.

Vom *N*-Phthalyl-Derivat IV des 17β -Amino- 5β -androstanol-(3β)-acetats²²⁾ (Abbild. 5) konnten nur das UV- und ORD-Spektrum aufgenommen werden, da das vorhandene Material für die Messung des ZD-Spektrums nicht ausreichte. Aus dem



Abbild. 5
ORD-Spektrum (---) und UV-Spektrum (+ + +) des *N*-Phthalyl- 17β -amino- 5β -androstanol-(3β)-acetats ((*s*)-IV) in Methanol

ORD-Spektrum geht aber eindeutig hervor, daß oberhalb von $300\text{ m}\mu$ wiederum zwei optisch-aktive Elektronenübergänge liegen, erkennbar an den beiden positiven Cotton-Effekt-Kurven mit Gipfel bei 334 bzw. $320\text{ m}\mu$.

Bei allen bisher untersuchten Phthalimiden war die absolute Konfiguration²³⁾ bekannt. Die Epimeren der (*R*)-Reihe²⁴⁾ zeigen oberhalb von $300\text{ m}\mu$ negative Cotton-Effekt- und negative ZD-Absorptions-Kurven, während die der (*S*)-Reihe durch positive charakterisiert sind. Diese Verallgemeinerung ermöglicht die Be-

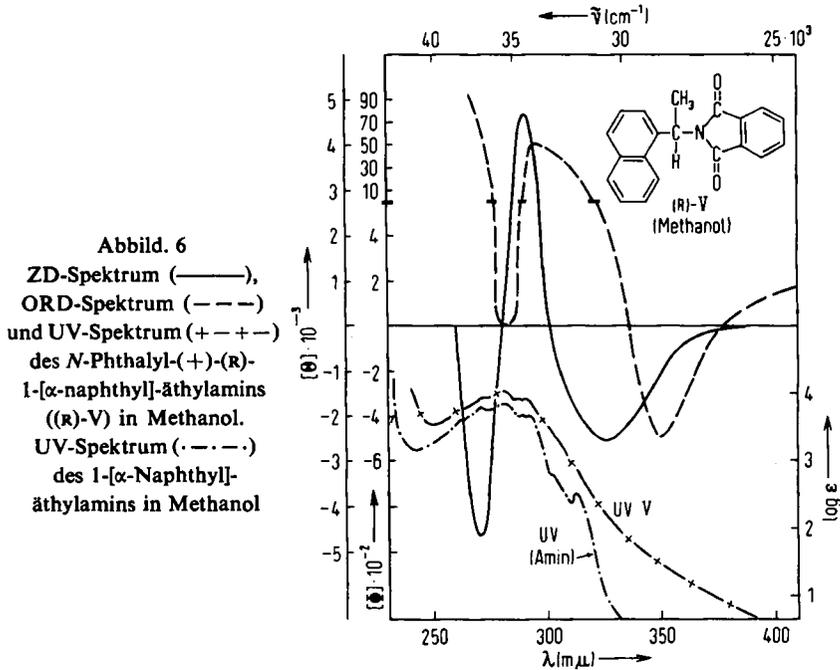
22) L. N. NYSTED und R. R. BURTON, *J. org. Chemistry* **27**, 3175 [1962]. Wir danken den Autoren für die Überlassung der 17-Amino-Verbindung, aus der das *N*-Phthalyl-Derivat hergestellt wurde.

23) E. L. ELIEL, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, S. 120, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1962.

24) Bezeichnung nach R. S. CAHN, C. K. INGOLD und V. PRELOG, *Experientia* [Basel] **12**, 81 [1956].

stimmung der absoluten Konfiguration von optisch-aktiven Aminen. Als konkretes Beispiel möchten wir das 1-[α -Naphthyl]-äthylamin anführen, dessen optische Spaltung²⁵⁾ in der Literatur beschrieben worden ist ohne Bestimmung der absoluten Konfiguration der Antipoden.

Abbild. 6 zeigt das UV-, ZD- und ORD-Spektrum des (+)-Antipoden des *N*-Phthalyl-1-[α -naphthyl]-äthylamins (V). Der bei 325 m μ liegende Elektronenübergang, der bei einem Vergleich der UV-Spektren des Phthalimids V und des entsprechenden Amins (Abbild. 6) nicht ohne weiteres erkennbar ist, ist optisch-aktiv



und durch einen negativen Cotton-Effekt und eine negative ZD-Absorptionskurve charakterisiert. Auf der Basis der oben getroffenen Feststellung — negativer Cotton-Effekt und negative ZD-Absorptionskurve im Bereich oberhalb von 300 m μ für *N*-Phthalyl-Derivate optisch-aktiver Amine der (R)-Konfiguration — teilen wir dem *N*-Phthalyl-Derivat V des rechtsdrehenden 1-[α -Naphthyl]-äthylamins die (R)-Konfiguration zu. Die Konfigurationszuordnung kann mit gleicher Sicherheit aus dem ORD- oder dem ZD-Spektrum allein vorgenommen werden. (Die spektroskopischen Daten für den (—)-(s)-Antipoden von V sind im Versuchsteil angegeben.)

Der Verlauf der ORD- und ZD-Kurven der Verbindung V (Abbild. 6) unterhalb von 300 m μ soll näher diskutiert werden, da in diesem Spektralbereich das ZD-Spektrum für die Interpretation des ORD-Spektrums notwendig ist. Das ORD-Spektrum ist eindeutig inter-

²⁵⁾ CHEMETRON CORP. (Erf. R. R. BOTTOMS), Amer. Pat. 2963 512 v. 6. 12. [1960], C. A. 55, 17608 b [1961]. — CHEMETRON CORP. (Erf. R. R. BOTTOMS), Amer. Pat. 2996 545 v. 5. 8. [1957], C. A. 56, 453 a [1962]. — CHEMETRON CORP. (Erf. R. R. BOTTOMS), Amer. Pat. 3000 947 v. 23. 9. [1957], C. A. 56, 5907 c [1962].

pretierbar bis 300 $m\mu$. Es ist jedoch nicht ersichtlich, ob das unsymmetrische positive Extremum bei 294 $m\mu$ zweites Extremum der ersten (negativen) Cotton-Effekt-Kurve¹⁴⁾ ist — mit Wendepunkt bei 325 $m\mu$, oder ob es bereits erstes Extremum einer sich überlagernden zweiten (positiven) Cotton-Effekt-Kurve darstellt. (Der unsymmetrische Verlauf des Extremums bei 294 $m\mu$ weist allerdings bereits auf die zweite Möglichkeit hin.) Eine ähnliche Unsicherheit besteht für die Interpretation des ORD-Extremums bei 282 $m\mu$. Aus dem UV-Spektrum kann diese Frage nicht beantwortet werden, da im fraglichen Spektralbereich das strukturierte Absorptionsspektrum des Naphthalinkerns auftritt. Das ZD-Absorptionsspektrum (Abbild. 6) zeigt eindeutig drei Maxima bei 325 $m\mu$ (negativ), 290 $m\mu$ (positiv) und 270 $m\mu$ (negativ). Das ZD-Maximum bei 290 $m\mu$ beweist, daß das ORD-Extremum bei 294 $m\mu$ bereits Gipfel¹⁴⁾ der zweiten (positiven) Cotton-Effekt-Kurve ist und nicht zweites Extremum der ersten (negativen). Desgleichen ergibt sich aus dem negativen ZD-Maximum bei 270 $m\mu$, daß das ORD-Extremum bei 282 $m\mu$ bereits Tal des dritten (negativen) Cotton-Effektes ist.

Die 293- $m\mu$ -Absorptionsbande der Phthalimidgruppe fällt in den Bereich der strukturierten Naphthalin-Absorption (Abbild. 6). Wenn auch nicht mit Sicherheit behauptet werden kann, daß das positive ZD-Maximum bei 290 $m\mu$ durch einen der Elektronenübergänge des Naphthalins bedingt ist — und nicht durch einen der Phthalimidgruppe —, so ist die erste Annahme doch sehr wahrscheinlich, wenn man das am ZD-Spektrum des *N*-Phthalyl- α -phenyl-äthylamins (Abbild. 1) gewonnene Ergebnis berücksichtigt, das für die optische Inaktivität der 293- $m\mu$ -Absorptionsbande der Phthalimidgruppe spricht. Die Lage des ZD-Maximums (Abbild. 6) wird beim Übergang von Methanol zu Dioxan nicht wesentlich verändert (vgl. Versuchsteil). Ein stärker ausgeprägter Lösungsmittelleffekt tritt dagegen bei den *N*-Phthalyl-aminosäuren auf.

N-PHTHALYL- α -AMINOSÄUREN

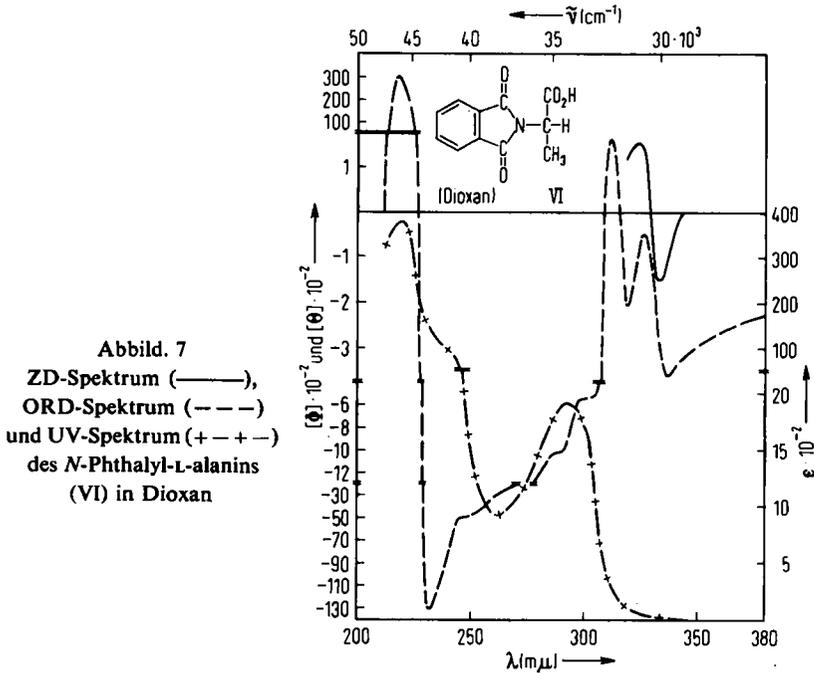
In unserer früheren Mitteilung¹³⁾ über das Optische Rotationsdispersionsverhalten von *N*-Phthalyl- α -aminosäuren hatten wir festgestellt, daß es wegen der starken Untergrundkurve und den verhältnismäßig schwachen Cotton-Effekten nicht möglich ist, zu entscheiden, ob der 292- $m\mu$ -Übergang optisch-aktiv ist. In der vorliegenden Arbeit wird diese Frage erneut untersucht.

Das ORD-Spektrum (Abbild. 7) des *N*-Phthalyl-L-alanins (VI), der einfachsten der untersuchten Aminosäuren, wurde mit einem neuen Spektropolarimeter²⁶⁾ über den ganzen Spektralbereich bis 212 $m\mu$ aufgenommen. Das ZD-Absorptionsspektrum konnte dagegen mit dem gegenwärtig zur Verfügung stehenden Gerät²⁷⁾ wegen der verhältnismäßig geringen dichroitischen optischen Dichte ΔD ($\Delta D = \Delta \epsilon \cdot c \cdot l$) der Absorptionsbande bei 292 $m\mu$ nur bis 320 $m\mu$ gemessen werden. Im Bereich von 315 bis 345 $m\mu$ treten zwei ZD-Absorptionsbanden entgegengesetzten Vorzeichens auf, denen zwei sich überlagernde Cotton-Effekt-Kurven entsprechen, wobei das Tal¹⁴⁾ bei 337 $m\mu$ erstes Extremum der ersten (negativen) Cotton-Effekt-Kurve ist, während der Gipfel bei 326 $m\mu$ bereits zur zweiten (positiven) Cotton-Effekt-Kurve gehört. Im Bereich von 315–245 $m\mu$ liegen weitere, zum Teil nur schwach ausgebildete Cotton-Effekt-Kurven, erkennbar an dem Gipfel bei 312 $m\mu$, und den Schultern bei 300, 290 und 250 $m\mu$. Die Absorptionsbande hoher Intensität des Phthalimid-Chromophors (vgl. Abbild. 10) mit Maximum bei 220 $m\mu$ ist ebenfalls optisch-aktiv

26) „Recording Spectropolarimeter Model M 60“ der Applied Physics Corp., Monrovia, Kalifornien. Wir danken Herrn Dr. JACK DUFFIELD für die Messung dieser ORD-Spektren.

27) M. GROSJEAN und M. LEGRAND, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 251, 2150 [1960].

und gibt Anlaß zur letzten (negativen) Cotton-Effekt-Kurve außerordentlich hoher molarer Amplitude²⁸⁾ ($a = 430$). Bei Messung des ZD-Spektrums in Methanol statt Dioxan konnte dagegen nur die erste negative ZD-Absorptionsbande mit Maximum bei 330 $m\mu$ erhalten werden²⁹⁾ (siehe Versuchsteil).



Die in Methanol aufgenommenen ORD- und ZD-Spektren des *N*-Phthalyl-L-valins (VII, Abbild. 8) und des *N*-Phthalyl-L-leucins (VIII, Abbild. 9) entsprechen im Bereich von 315–345 $m\mu$ den ORD- und ZD-Spektren des *N*-Phthalyl-L-alanins (VI, Abbild. 7)³⁰⁾. Die bisherigen Untersuchungen lassen die für stereochemische Zuordnungen wichtige Feststellung zu, daß die *N*-Phthalyl-Derivate aliphatischer α -Aminosäuren der L-Serie charakterisiert sind durch zwei schwache ZD-Absorptionsbanden entgegengesetzten Vorzeichens, von denen die erste (negative) ihr Maximum bei etwa 335 $m\mu$ und die zweite (positive) ihr Maximum bei etwa 325 $m\mu$ hat. Den beiden ZD-Absorptionsbanden entsprechen zwei Cotton-Effekt-Kurven, deren Wendepunkte im Bereich der zugehörigen ZD-Maxima liegen.

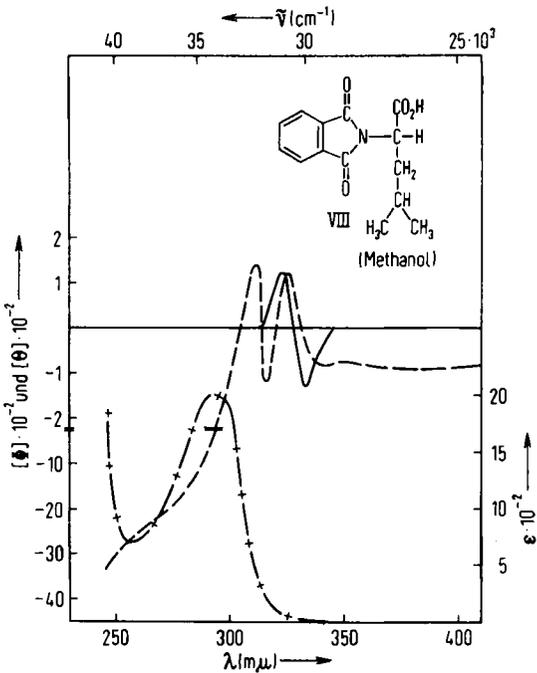
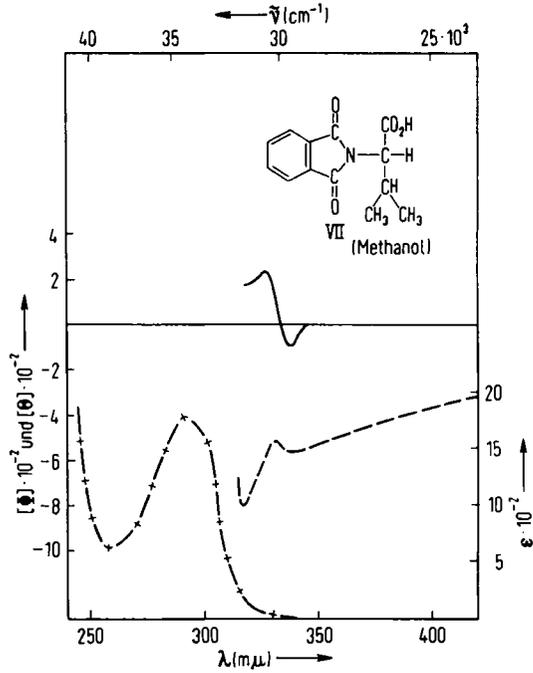
Bei den *N*-Phthalyl-Derivaten der beiden untersuchten aromatischen α -Aminosäuren sind die Verhältnisse komplizierter. Das negative ZD-Maximum bei 300 $m\mu$

28) C. DJERASSI und W. KLYNE, J. chem. Soc. [London] 1962, 4929.

29) Um die mit dem *N*-Phthalyl-L-alanin erhaltenen ZD-Spektren zu verifizieren, wurden die Messungen auch mit dem optisch-inaktiven *N*-Phthalyl-DL-alanin durchgeführt und ergaben erwartungsgemäß keine ZD-Absorption. Vgl. l. c.¹³⁾, wo das DL-Derivat benutzt wurde, um Streulichteffekte nachzuweisen.

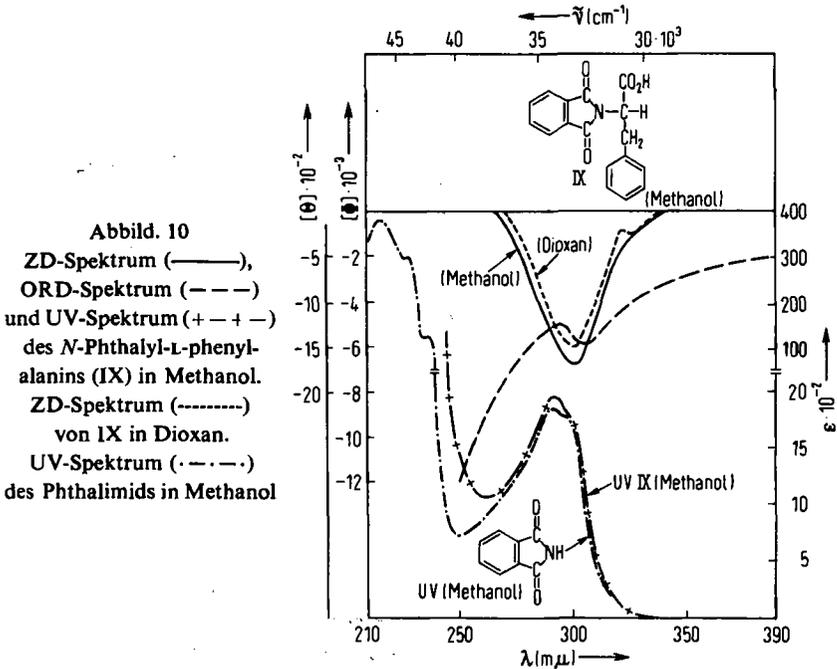
30) Mit dem zur Verfügung stehenden Spektropolarimeter konnte das ORD-Spektrum der Verbindung VII (Abbild. 8) nur bis 315 $m\mu$ aufgenommen und daher nicht der Bereich der dritten Cotton-Effekt-Kurve zwischen 315 und 300 $m\mu$ gemessen werden.

Abbild. 8
 ZD-Spektrum (—),
 ORD-Spektrum (---)
 und UV-Spektrum (+--+)
 des *N*-Phthalyl-L-valins (VII)
 in Methanol



Abbild. 9
 ZD-Spektrum (—),
 ORD-Spektrum (---)
 und UV-Spektrum (+--+)
 des
N-Phthalyl-L-leucins (VIII)
 in Methanol

des *N*-Phthalyl-L-phenylalanins (IX, Abbild. 10) muß ebenfalls einem optisch-aktiven Elektronenübergang des Phthalimid-Chromophors entsprechen, da das ORD-Spektrum des Phenylalanins³¹⁾ selbst keinen Cotton-Effekt in diesem Spektralbereich zeigt und seine UV-Absorption erst unterhalb von 280 m μ beginnt (UV-Maxima bei 263, 258 und 253 m μ).

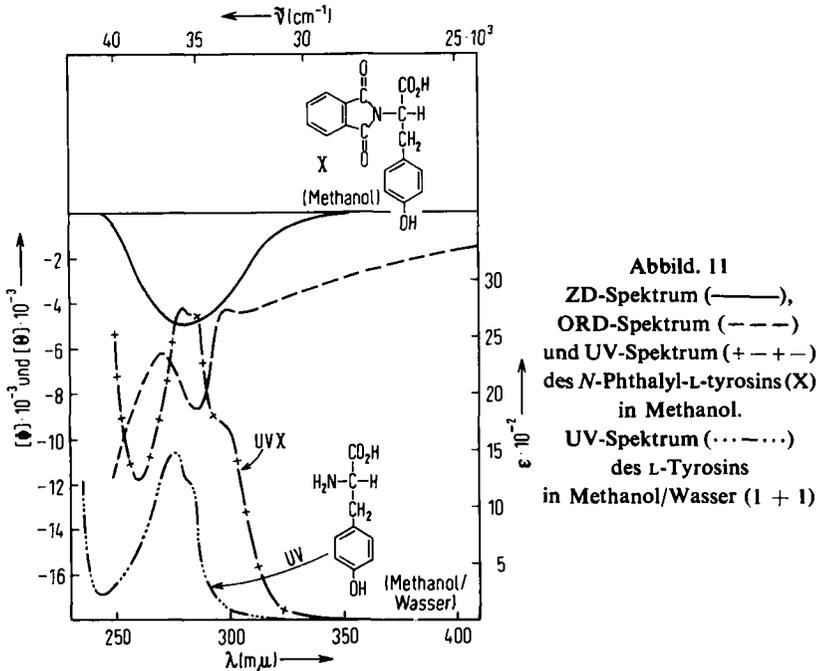


Die früher gestellte Frage³²⁾, ob die bei 300 m μ auftretende Anomalie im ORD-Spektrum des *N*-Phthalyl-L-phenylalanins einem Cotton-Effekt entspricht, kann nunmehr positiv beantwortet werden. In Dioxanlösung ist ein schwach ausgebildetes zweites negatives ZD-Maximum bei 328 m μ erkennbar, also von entgegengesetztem Vorzeichen wie das bei aliphatischen α -Aminosäuren (Abbild. 7–9) im gleichen Bereich (\sim 325 m μ) auftretende ZD-Maximum.

Das *N*-Phthalyl-L-tyrosin (X, Abbild. 11) zeigt ein breites negatives ZD-Maximum bei 280 m μ , das höchstwahrscheinlich einem optisch aktiven Elektronenübergang des Phenol-Chromophors entspricht. (Das UV-Spektrum des L-Tyrosins ist in Abbild. 11 eingezeichnet.) Die durch den Phthalimid-Chromophor bedingten und beim *N*-Phthalyl-L-phenylalanin (IX, Abbild. 10) beobachteten beiden ZD-Absorptionsbanden mit Maxima bei 300 und 328 m μ sind anscheinend in dem breiten langwelligen Teil des ZD-Spektrums enthalten. Das ORD-Spektrum zeigt deutlich die negative Cotton-Effekt-Kurve mit Wendepunkt bei 278 m μ , die dem negativen ZD-Maximum

31) Siehe J. A. SCHELLMAN in l. c.¹⁰⁾, S. 218.

32) S. Fußnote⁹⁾ in l. c.¹²⁾.



Abbild. 11
 ZD-Spektrum (—),
 ORD-Spektrum (---)
 und UV-Spektrum (+--+)
 des *N*-Phthalyl-L-tyrosins (X)
 in Methanol.
 UV-Spektrum (·····)
 des L-Tyrosins
 in Methanol/Wasser (1 + 1)

bei 280 $\text{m}\mu$ entspricht, und eine sehr schwach ausgebildete Cotton-Effekt-Kurve mit Gipfel bei 297 $\text{m}\mu$.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die vorliegende Arbeit die früher getroffene Feststellung⁴⁾ bestätigt, daß für stereochemische Untersuchungen die Optische Rotationsdispersion oder der Zirkulardichroismus gleichermaßen geeignet sind, und daß keine dieser beiden Methoden einen besonderen Vorteil gegenüber der anderen bietet. Um jedoch eine genaue Kenntnis der optisch-aktiven Elektronenübergänge zu erhalten, insbesondere bei Molekülen mit mehreren Chromophoren oder strukturiertem UV-Absorptionsspektrum, erscheint es uns zweckmäßig, alle drei spektroskopischen Methoden (ORD, ZD und UV) zu verwenden, wie in unseren in letzter Zeit erschienenen Arbeiten geschehen³⁻⁹⁾.

Wir danken Herrn Dr. C. F. HUEBNER (Ciba Pharmaceutical Company, Summit, N. J.) für die Überlassung von zwei der optisch-aktiven Amine und der NATIONAL SCIENCE FOUNDATION (grant No. G-19905) und dem NATIONAL CANCER INSTITUTE (grant No. 5T4-CA-5061) des U. S. Public Health Service für finanzielle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Absorptionmessungen wurden mit dem registrierenden Spektrophotometer Cary Modell 14 (Applied Physics) und die Zirkulardichroismus-Spektren mit dem „Dichrographe“ von Jouan/Baird-Atomic²⁷⁾ aufgenommen. Für die Messungen der Optischen Rotationsdispersion wurde das Gerät der Japan Spectroscopic Co., Ltd. (Jasco Model ORD/UV 5) verwendet. Die Daten der ZD- und ORD-Messungen sind in der für derartige

Vergleichsmessungen üblichen Weise²⁻⁹⁾ wiedergegeben. Für die ZD-Messungen ist die Konzentration berechnet als c [g/l], für die ORD-Messungen dagegen als c [g/100 ccm].

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der N-Phthalyl-Derivate von Aminen: Nach der Vorschrift von WANAG³³⁾ wurden die optisch-aktiven *Amine* durch 1–2stdg. Kochen mit dem 1.5–2fachen der berechneten Menge *Phthalsäureanhydrid* in Eisessiglösung zu den entsprechenden *N-Phthalyl-Derivaten* umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und das nach Trocknen und Abziehen des Äthers erhaltene Rohprodukt umkristallisiert. Die *N-Phthalyl-Derivate* der Aminosteroide wurden vor dem Umkristallisieren chromatographisch gereinigt (Al_2O_3 , Merck). Die Einheitlichkeit der Substanzen wurde dünn-schichtchromatographisch geprüft (Silicagel G, Besprühen mit Cer(IV)-sulfat/Schwefelsäure-Lösung). Bei den ausschließlich für spektroskopische Untersuchungen dargestellten Derivaten wurde auf Angabe der Ausbeuten verzichtet.

N-Phthalyl-(+)-(R)- α -phenyl-äthylamin ((R)-I, Abbild. 1): Aus (+)- α -Phenyl-äthylamin wurde durch Umsetzung mit *Phthalsäureanhydrid* Verbindung (R)-I vom Schmp. 47–48° (Methanol/Wasser (8+2)) erhalten. Farblose Nadeln.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (251.3) Ber. C 76.47 H 5.22 N 5.58 Gef. C 76.54 H 5.22 N 5.42

ZD in Methanol: c 2.410 (360–330 m μ), c 0.482 (330–310 m μ), c 0.0964 (310–260 m μ);
[Θ]₃₆₀ 0, [Θ]₃₁₅ –1150, [Θ]₂₆₀ 0.

ORD in Methanol: c 0.204 (410–260 m μ); [Φ]₄₁₀ +80°, [Φ]₃₃₉ –160°, [Φ]₃₃₀^{Schult.} –140°, [Φ]₂₆₀ +1900°.

UV in Methanol: λ ₃₀₀^{Schult.}, ϵ 1830; λ ₂₉₃^{max}, ϵ 1940.

N-Phthalyl-(–)-(S)- α -phenyl-äthylamin ((S)-I, Abbild. 1): Aus (–)- α -Phenyl-äthylamin wurde mit *Phthalsäureanhydrid* (S)-I vom Schmp. 47–48° (Methanol/Wasser (8+2)) erhalten. Farblose Nadeln.

Gef. C 76.40 H 5.08 N 5.31

ZD in Methanol: c 1.140 (360–325 m μ), c 0.570 (325–310 m μ), c 0.0570 (310–260 m μ);
[Θ]₃₆₀ 0, [Θ]₃₁₃ +1300, [Θ]₂₆₃ 0.

N-Phthalyl-20 β -amino-5 α -pregnanol-(3 β) ((R)-II, Abbild. 2): 500 mg 20 β -Amino-5 α -pregnanol-(3 β)³⁴⁾, hergestellt durch Reduktion von Δ^5 -Pregnenol-(3 β)-on-(20)-oxim³⁵⁾, Schmp. 222°, mit metallischem Natrium in siedendem n-Propanol und anschließende Reduktion der Doppelbindung mit PtO₂ in Eisessig, wurde mit *Phthalsäureanhydrid* zum *N-Phthalyl-20 β -amino-5 α -pregnanol-(3 β)-acetat* umgesetzt (550 mg Rohprodukt). 250 mg davon wurden über 25 g Al₂O₃ (neutral, Akt.-St. II) chromatographiert. Die durch Elution mit Benzol/Äther (9+1) erhaltenen einheitlichen Fraktionen – Dünnschichtchromatographie: Benzol/Methanol (9+1) – ergaben, aus Methanol umkristallisiert, analysenreines *N-Phthalyl-20 β -amino-5 α -pregnanol-(3 β)-acetat*, Schmp. 262–263°.

$\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{NO}_4$ (491.6) Ber. C 75.73 H 8.41 N 2.85 Gef. C 75.46 H 8.21 N 3.08

ZD in Dioxan: c 1.042 (350–312 m μ), c 0.2084 (312–300 m μ); [Θ]₃₅₀ 0, [Θ]₃₃₂–1000,
[Θ]₃₂₅–880, [Θ]₃₁₈ –1100, [Θ]₃₀₀ 0.

UV in Dioxan: λ ₃₀₀^{Schult.}, ϵ 1610; λ ₂₉₂^{max}, ϵ 1735.

³³⁾ G. WANAG, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 719 [1942]; G. WANAG und A. VEINBERGS, ebenda 75, 1558 [1942].

³⁴⁾ R. A. LUCAS, D. F. DICKEL, R. L. DZIEMIAN, M. J. CEGLOWSKI, B. L. HENSLE und H. B. MACPHILLAMY, J. Amer. chem. Soc. 82, 5688 [1960].

³⁵⁾ A. BUTENANDT und U. WESTPHAL, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 443 [1936].

300 mg des oben erhaltenen Rohproduktes von *N*-Phthalyl-20 β -amino-5 α -pregnanol-(3 β)-acetat wurden in 30 ccm Methanol und 5 ccm 10-proz. Kaliumcarbonatlösung 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert und nach Trocknen und Abziehen des Äthers über 25 g Al₂O₃ (neutral, Akt.-St. II) chromatographiert. Die durch Elution mit Benzol/Äther (7+3) erhaltenen einheitlichen Fraktionen — Dünnschichtchromatographie: Benzol/Methanol (8+2) — wurden aus Methanol/Wasser (9+1) umkristallisiert und ergaben *N*-Phthalyl-20 β -amino-5 α -pregnanol-(3 β) (R-II), Schmp. 265–266°.

C₂₉H₃₉NO₃ (449.6) Ber. C 77.46 H 8.74 N 3.12 Gef. C 77.19 H 8.47 N 2.98

ZD in Dioxan: c 1.076 (360–315 m μ), c 0.2172 (315–300 m μ); [O]₃₅₀ 0, [O]₃₃₂ –980, [O]₃₂₆ –880, [O]₃₁₈ –1080, [O]₃₀₀ 0.

ORD²⁶⁾ in Dioxan: c 0.1016 (410–255 m μ); [Φ]₄₁₀ –355°, [Φ]₃₄₀ –1280°, [Φ]_{327–322}^{Schult.} –450°, [Φ]₃₀₈ +520°, [Φ]₂₅₅ –1500°.

UV in Dioxan: λ ₃₀₀^{Schult.}, ϵ 1580; λ ₂₉₂^{max}, ϵ 1725.

N-Phthalyl-20 α -amino-5 α -pregnanol-(3 β) ((*S*)-II, Abbild. 3): 500 mg Δ^5 -Pregnenol-(3 β)-on-(20)-oxim³⁵⁾, Schmp. 222°, wurden in 20 ccm Eisessig mit 50 mg PtO₂ 3 Stdn. bei Raumtemperatur hydriert. Nach Filtrieren und Abziehen des Eisessigs i. Vak. wurde der Rückstand in Methanol gelöst, mit Natriumhydroxydlösung alkalisiert, die ausgefallene Amino-Verbindung abfiltriert und nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser an 40 g Al₂O₃ (neutral, Akt.-St. II) chromatographiert. Die durch Elution mit Benzol erhaltenen einheitlichen Fraktionen — Dünnschichtchromatographie: Methanol/25-proz. Ammoniak (9+1) — wurden aus Äthanol/Wasser umkristallisiert und ergaben 360 mg 20 α -Amino-5 α -pregnanol-(3 β), Schmp. 173°. 300 mg davon wurden mit Phthalsäureanhydrid zum *N*-Phthalyl-Derivat umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wurde in 30 ccm Methanol und 5 ccm 10-proz. Kaliumcarbonatlösung 1 Stde. zum Sieden erhitzt, das Reaktionsprodukt ausgeäthert und nach Trocknen und Abziehen des Äthers über 25 g Al₂O₃ (neutral, Akt.-St. II) chromatographiert. Die durch Elution mit Benzol/Äther (7+3) erhaltenen einheitlichen Fraktionen — Dünnschichtchromatographie: Benzol/Methanol (8+2) — lieferten aus Methanol/Wasser (7+3) *N*-Phthalyl-20 α -amino-5 α -pregnanol-(3 β) ((*s*)-II), Schmp. 235–236°.

Gef. C 77.36 H 8.82 N 3.18

ZD in Dioxan: c 0.804 (350–315 m μ), c 0.161 (315–305 m μ); [O]₃₅₀ 0, [O]₃₃₀ +900, [O]_{325–315}^{Schult.} +760 bis +570, [O]₃₀₆ 0.

ORD²⁶⁾ in Dioxan: c 0.1208 (410–270 m μ); [Φ]₄₁₀ +370°, [Φ]₃₄₀ +1040°, [Φ]_{332–328}^{Schult.} +500° bis +440°, [Φ]₃₁₂ –820°, [Φ]₂₇₀ +2230°.

UV in Dioxan: λ ₃₀₀^{Schult.}, ϵ 1635; λ ₂₉₂^{max}, ϵ 1775.

N-Phthalyl-3 α -amino-cholestan ((*R*)-III, Abbild. 4): 500 mg 3 α -Amino-cholestan³⁶⁾ wurden mit Phthalsäureanhydrid zum *N*-Phthalyl-Derivat umgesetzt. Das Rohprodukt chromatographierte man an 40 g Al₂O₃ (neutral, Akt.-St. I) und erhielt aus den mit Benzol/Äther (9+1) eluierten einheitlichen Fraktionen — Dünnschichtchromatographie: Benzol/Methanol (9+1) — nach Umkristallisieren aus Methanol (*R*)-III vom Schmp. 158°.

C₃₅H₅₁NO₂ (517.8) Ber. C 81.18 H 9.93 N 2.71 Gef. C 80.85 H 9.94 N 2.96

ZD in Dioxan: c 0.582 (350–310 m μ), c 0.1164 (310–285 m μ); [O]₃₅₀ 0, [O]₃₁₅ –1950, [O]₂₈₈ 0.

³⁶⁾ C. W. SHOPPEE, D. E. EVANS, H. C. RICHARDS und G. H. R. SUMMERS, J. chem. Soc. [London] 1956, 1649.

ORD in Dioxan: c 0.108 (410–260 $m\mu$); $[\Phi]_{410} + 600^\circ$, $[\Phi]_{360} + 750^\circ$, $[\Phi]_{334} + 260^\circ$, $[\Phi]_{320-310}^{Schult.} + 950^\circ$ bis $+1350^\circ$, $[\Phi]_{260} + 4960^\circ$.

UV in Dioxan: $\lambda_{298}^{Schult.}$, ϵ 1570; λ_{291}^{max} , ϵ 1670.

N-Phthalyl-3 β -amino-cholestan ((*S*)-III, Abbild. 4): 500 mg 3 β -Amino-cholestan^{36,37)} wurden mit Phthalsäureanhydrid zum *N*-Phthalyl-Derivat umgesetzt. Das Rohprodukt lieferte, an 40 g Al₂O₃ (neutral, Akt.-St. I) chromatographiert, aus den mit Benzol eluierten einheitlichen Fraktionen — Dünnschichtchromatographie: Benzol/Methanol (9+1) — nach Umkristallisieren aus Äther (*S*)-III vom Schmp. 228–229°.

Gef. C 81.41 H 10.14 N 2.81

ZD in Dioxan: Kein meßbarer zirkulardichroitischer Effekt.

ORD in Dioxan: c 0.1027 (410–260 $m\mu$); $[\Phi]_{410} + 700^\circ$, $[\Phi]_{320} + 1250^\circ$, $[\Phi]_{312} + 1050^\circ$, $[\Phi]_{260} + 5100^\circ$.

N-Phthalyl-17 β -amino-5 β -androstanol-(3 β)-acetat ((*S*)-IV, Abbild. 5): 60 mg 17 β -Amino-5 β -androstanol-(3 β)-acetat²²⁾ wurden mit Phthalsäureanhydrid zum *N*-Phthalyl-Derivat umgesetzt. Das Rohprodukt ergab, an 10 g Al₂O₃ (neutral, Akt.-St. I) chromatographiert, aus dem mit Benzol eluierten einheitlichen Fraktionen — Dünnschichtchromatographie: Benzol/Methanol (9+1) — nach Umkristallisieren aus Methanol (*S*)-IV mit Schmp. 232°.

C₂₉H₃₇NO₄ (463.6) Ber. C 75.13 H 8.05 N 3.02 Gef. C 74.78 H 8.17 N 2.97

ORD in Methanol: c 0.015 (360–270 $m\mu$); $[\Phi]_{360} 0^\circ$, $[\Phi]_{334} + 1700^\circ$, $[\Phi]_{326} + 925^\circ$, $[\Phi]_{320} + 1700^\circ$, $[\Phi]_{270} - 3400^\circ$.

UV in Methanol: $\lambda_{300}^{Schult.}$, ϵ 1720, λ_{292}^{max} , ϵ 1870.

N-Phthalyl-(+)-(*R*)-1-[α -naphthyl]-äthylamin ((*R*)-V, Abbild. 6): Aus (+)-1-[α -Naphthyl]-äthylamin wurde mit Phthalsäureanhydrid (*R*)-V vom Schmp. 78° (Methanol/Wasser (9+1)) erhalten. Farblose Nadeln.

C₂₀H₁₅NO₂ (301.3) Ber. C 79.71 H 5.02 N 4.65 Gef. C 79.74 H 5.01 N 4.50

ZD in Methanol: c 2.410 (390–335 $m\mu$), c 0.482 (335–310 $m\mu$), c 0.0482 (310–300 $m\mu$), c 0.0161 (300–260 $m\mu$); $[\Theta]_{390} 0$, $[\Theta]_{325} - 2550$, $[\Theta]_{302} 0$, $[\Theta]_{290} + 4650$, $[\Theta]_{281} 0$, $[\Theta]_{270} - 4600$, $[\Theta]_{260} 0$.

ZD in Dioxan: c 1.102 (390–320 $m\mu$), c 0.2204 (320–310 $m\mu$), c 0.02204 (310–280 $m\mu$), c 0.01102 (280–265 $m\mu$); $[\Theta]_{380} 0$, $[\Theta]_{327} - 3050$, $[\Theta]_{304} 0$, $[\Theta]_{290} + 5900$, $[\Theta]_{280} 0$, $[\Theta]_{265} - 4800$.

ORD in Methanol: c 0.161 (410–340 $m\mu$), c 0.0052 (340–300 $m\mu$), c 0.00087 (300 bis 265 $m\mu$); $[\Phi]_{410} + 175^\circ$, $[\Phi]_{350} - 490^\circ$, $[\Phi]_{294} + 5000^\circ$, $[\Phi]_{282} 0^\circ$, $[\Phi]_{265} + 10000^\circ$.

UV in Methanol: $\lambda_{311}^{Schult.}$, $\log \epsilon$ 2.98; λ_{291}^{max} , $\log \epsilon$ 2.92; λ_{288}^{max} , $\log \epsilon$ 3.90; λ_{281}^{max} , $\log \epsilon$ 4.02; λ_{271}^{max} , $\log \epsilon$ 3.93; λ_{262}^{max} , $\log \epsilon$ 3.76.

1-[α -Naphthyl]-äthylamin: UV in Methanol: λ_{312}^{max} , $\log \epsilon$ 2.52; $\lambda_{302}^{Schult.}$, $\log \epsilon$ 2.82; λ_{292}^{max} , $\log \epsilon$ 3.68; λ_{288}^{max} , $\log \epsilon$ 3.69; λ_{281}^{max} , $\log \epsilon$ 3.85; λ_{271}^{max} , $\log \epsilon$ 3.78.

N-Phthalyl-(–)(*S*)-1-[α -naphthyl]-äthylamin ((*S*)-V): Aus (–)- α -[α -Naphthyl]-äthylamin wurde mit Phthalsäureanhydrid Verbindung (*S*)-V vom Schmp. 79–80° (Methanol/Wasser (9+1)) erhalten. Farblose Nadeln.

Gef. C 79.94 H 5.05 N 4.41

ZD in Methanol: c 1.400 (390–330 $m\mu$), c 0.700 (330–320 $m\mu$), c 0.140 (320–310 $m\mu$), c 0.0140 (310–260 $m\mu$); $[\Theta]_{387} 0$, $[\Theta]_{325} + 2340$, $[\Theta]_{301} 0$, $[\Theta]_{292} - 5300$, $[\Theta]_{284} 0$, $[\Theta]_{273} + 5300$, $[\Theta]_{260} 0$.

37) D. P. DODGSON und R. D. HAWORTH, J. chem. Soc. [London] 1952, 67.

ORD in Methanol: c 0.200 (410–340 m μ), c 0.0074 (340–290 m μ), c 0.0037 (290–255 m μ);
 $[\Phi]_{410}$ –180°, $[\Phi]_{352}$ +540°, $[\Phi]_{295}$ –6800°, $[\Phi]_{280}$ 0°, $[\Phi]_{255}$ –7400°.

N-Phthalyl-L-alanin (VI, Abbild. 7): ZD in Dioxan: c 1.396 (350–318 m μ); $[\Theta]_{344}$ 0,
 $[\Theta]_{332}$ –155, $[\Theta]_{329}$ 0, $[\Theta]_{324}$ +160, $[\Theta]_{319}$ +135.

ZD in Methanol: c 1.232 (350–320 m μ), c 0.246 (320–310 m μ); $[\Theta]_{345}$ 0, $[\Theta]_{330}$ –150,
 $[\Theta]_{323}$ 0.

ORD in Dioxan: c 0.087 (380–310 m μ), c 0.0174 (310–230 m μ), c 0.00696 (230–212 m μ);
 $[\Phi]_{380}$ –225°, $[\Phi]_{337}$ –365°, $[\Phi]_{326}$ –45°, $[\Phi]_{319}$ –210°, $[\Phi]_{312}$ +160°, $[\Phi]_{305}$ ^{Schult.}–297 –500° bis
–555°, $[\Phi]_{291}$ ^{Schult.}–286 –1000° bis –1030°, $[\Phi]_{250}$ ^{Schult.}–245 –4800° bis –5030°, $[\Phi]_{232}$ –13000°,
 $[\Phi]_{218}$ +30200°, $[\Phi]_{212}$ 0°.

UV in Dioxan: λ_{300} ^{Schult.}, ϵ 1700; λ_{292}^{\max} , ϵ 1920; λ_{235}^{\max} , ϵ 12000; λ_{220}^{\max} , ϵ 38400.

N-Phthalyl-L-valin (VII, Abbild. 8): ZD in Methanol: c 0.766 (345–318 m μ); $[\Theta]_{345}$ 0,
 $[\Theta]_{338}$ –90, $[\Theta]_{334}$ 0, $[\Theta]_{327}$ +230, $[\Theta]_{318}$ +170.

ORD in Methanol: c 0.100 (420–315 m μ); $[\Phi]_{420}$ –320°, $[\Phi]_{340}$ –560°, $[\Phi]_{332}$ –520°,
 $[\Phi]_{317}$ –800°, $[\Phi]_{315}$ –720°.

UV in Methanol: λ_{300} ^{Schult.}, ϵ 1630; λ_{292}^{\max} , ϵ 1790.

N-Phthalyl-L-leucin (VIII, Abbild. 9): ZD in Methanol: c 1.134 (345–320 m μ), c 0.567
(320–310 m μ); $[\Theta]_{345}$ 0, $[\Theta]_{333}$ –130, $[\Theta]_{328}$ 0, $[\Theta]_{323}$ +125, $[\Theta]_{314}$ 0.

ZD in Dioxan: c 1.356 (350–318 m μ), c 0.678 (318–310 m μ); $[\Theta]_{348}$ 0, $[\Theta]_{333}$ –125,
 $[\Theta]_{330}$ 0, $[\Theta]_{322}$ +440, $[\Theta]_{310}$ +320.

ORD in Methanol: c 0.121 (410–245 m μ); $[\Phi]_{410}$ –80°, $[\Phi]_{350}$ –70°, $[\Phi]_{341}$ –85°, $[\Phi]_{326}$
+120°, $[\Phi]_{316}$ –120°, $[\Phi]_{312}$ +140°, $[\Phi]_{245}$ –3300°.

UV in Methanol: λ_{300} ^{Schult.}, ϵ 1880; λ_{292}^{\max} , ϵ 2010.

N-Phthalyl-L-phenylalanin (IX, Abbild. 10): ZD in Methanol: c 1.483 (345–320 m μ);
 c 0.2966 (320–310 m μ), c 0.07414 (310–265 m μ); $[\Theta]_{343}$ 0, $[\Theta]_{300}$ –1765, $[\Theta]_{265}$ 0.

ZD in Dioxan: c 1.816 (340–320 m μ), c 0.605 (320–310 m μ), c 0.067 (310–260 m μ);
 $[\Theta]_{340}$ 0, $[\Theta]_{328}$ –240, $[\Theta]_{323}$ –200, $[\Theta]_{300}$ –1500, $[\Theta]_{270}$ 0.

ORD in Methanol: c 0.230 (410–340 m μ), c 0.01532 (340–250 m μ); $[\Phi]_{390}$ –2000°,
 $[\Phi]_{305}$ –6000°, $[\Phi]_{295}$ –5000°, $[\Phi]_{250}$ –12000°.

UV in Methanol: λ_{300} ^{Schult.}, ϵ 1760; λ_{292}^{\max} , ϵ 1960.

L-Phenylalanin: UV in Methanol/Wasser (1+1): λ_{263}^{\max} , ϵ 75; λ_{258}^{\max} , ϵ 98; λ_{253}^{\max} , ϵ 76.

Phthalimid: UV in Methanol: λ_{298} ^{Schult.}, ϵ 1780; λ_{292}^{\max} , ϵ 1860; λ_{237}^{\max} , ϵ 13900; λ_{229}^{\max} , ϵ 30500;
 λ_{216}^{\max} , ϵ 38900.

N-Phthalyl-L-tyrosin (X, Abbild. 11): ZD in Methanol: c 1.802 (355–318 m μ), c 0.360
(318–308 m μ), c 0.0360 (308–245 m μ); $[\Theta]_{355}$ 0, $[\Theta]_{280}$ –5000, $[\Theta]_{245}$ 0.

ORD in Methanol: c 0.040 (410–250 m μ); Φ_{410} –1600°, $[\Phi]_{305}$ –4400°, $[\Phi]_{297}$ –4300°,
 $[\Phi]_{285}$ –8700°, $[\Phi]_{270}$ –6200°, $[\Phi]_{250}$ –11200°.

UV in Methanol: λ_{300} ^{Schult.}–293, ϵ 1680–1800; λ_{284} ^{Schult.}, ϵ 2700; λ_{280}^{\max} , ϵ 2750.

L-Tyrosin: UV in Methanol/Wasser (1+1): λ_{282} ^{Schult.}, ϵ 1260; λ_{276}^{\max} , ϵ 1480.