

Leopold Horner und Wolf-Dieter Balzer

Phosphororganische Verbindungen, 62¹⁾

Rotationsdispersion und Zirkulardichroismus von Kohlenstoff-, Stickstoff-, Phosphor- und Arsenverbindungen der Struktur $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{C}, \text{N}, \text{P}, \text{As}$)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

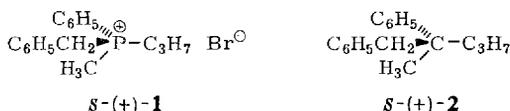
(Eingegangen am 5. Mai 1969)

Die UV-, RD- und ZD-Spektren von *S*-(+)-Methyl-*n*-propyl-phenyl-benzyl-phosphoniumbromid (*S*-(+)-**1**) und *S*-(+)-Methyl-*n*-propyl-phenyl-benzyl-methan (*S*-(+)-**2**) wurden mit denjenigen des (+)-Methyl-*n*-propyl-phenyl-benzyl- arsonium-perchlorats ((+)-**3**) und (+)-Methyl-*n*-propyl-phenyl-benzyl-ammonium-methylsulfats ((+)-**4**) verglichen. Aus dem Vorzeichen des Cotton-Effektes bei ca. 220 nm — einem positiven Cotton-Effekt wird die *S*-Konfiguration zugeordnet — wird für die Verbindungen (+)-**3** und (+)-**4** die *S*-Konfiguration abgeleitet. Die Zuordnung für (+)-**3** steht in Übereinstimmung mit den UV-, RD- und ZD-Spektren des aus *S*-(+)-**1** und (+)-**3** dargestellten, optisch aktiven tertiären Phosphins bzw. Arsins.

Welche Wirkung das Zentralatom *Z* in Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Z}$ auf Richtung und Größe der optischen Drehung ausübt, wurde schon von Červinka²⁾ untersucht. Er verglich an Hand von Literaturdaten die Größe von $[\alpha]_D$ der Stickstoff-, Phosphor- und Arsenverbindung.

In der vorliegenden Arbeit werden die UV-, Rotationsdispersions (RD)- und Zirkulardichroismus (ZD)-Kurven der gleichen Verbindungen unter Einschluß der entsprechenden Kohlenstoffverbindung ($\text{Z} = \text{C}$)³⁾ diskutiert⁴⁾.

Die absolute Konfiguration von (+)-Methyl-*n*-propyl-phenyl-benzyl-phosphoniumbromid (**1**)⁵⁾ sowie der entsprechenden Kohlenstoffverbindung **2**³⁾ ist bekannt. Beide gehören der *S*-Reihe an.



Schon früher haben wir mit Hilfe der Quasi-Racemat-Methode von Fredga (+)-Methyl-*n*-propyl-phenyl-benzyl-arsonium-tetraphenylborat konfiguratativ an das Tetraphenylborat von (+)-**1** angeschlossen und gefunden, daß die beiden rechtsdrehenden Enantiomeren

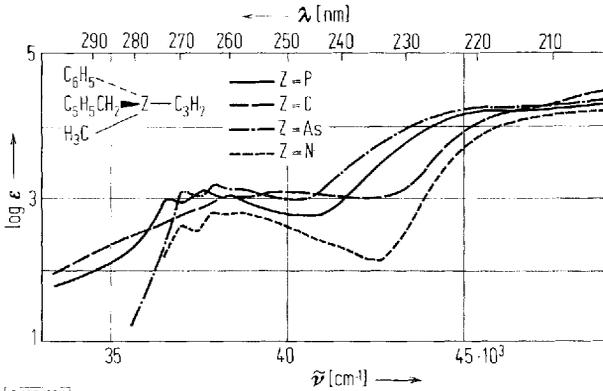
¹⁾ 61. Mittel.: L. Horner und J. Haufe, J. electroanalyt. Chem. [Amsterdam] **20**, 245 (1969).

²⁾ O. Červinka und O. Belovský, Collect. czechoslov. chem. Commun. **30**, 2859 (1965).

³⁾ G. Hansen, Dissertat., Univ. Mainz 1967.

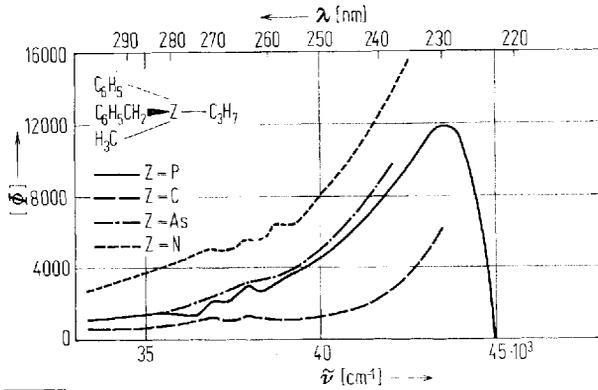
⁴⁾ Zum Vergleich haben wir auch die Siliciumverbindung dargestellt: L. Horner und M. Worm, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 2447.

⁵⁾ A. F. Peerdeman, J. P. C. Holst, L. Horner und H. Winkler, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 811.



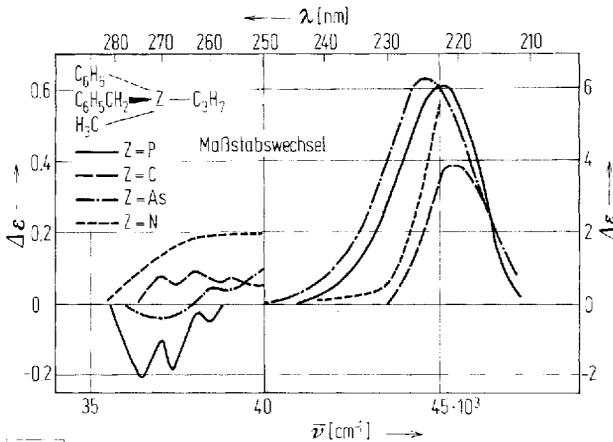
[6177/691]

Abbild. 1. UV-Spektren von 1, 2, 3 und 4 in Methanol



[6177/692]

Abbild. 2. RD-Spektren von 1, 2, 3 und 4 in Methanol



[6177/693]

Abbild. 3. ZD-Spektren von 1, 2, 3 und 4 in Methanol

gleiche Konfiguration besitzen⁶⁾. Weniger sicher war die Konfigurationszuordnung für (–)-Methyl-*n*-propyl-phenyl-benzyl-ammonium-tetraphenylborat, das wohl mit dem Tetraphenylborat von (–)-**1** ein Eutektikum bildet, mit dem Tetraphenylborat von (+)-**1** aber stark gekrümmte Solidus-Liquidus-Kurven liefert.

Die RD- und ZD-Kurven von *S*-(+)-**1**, *S*-(+)-**2** sowie von (+)-Methyl-*n*-propyl-phenyl-benzyl-arsonium-perchlorat⁷⁾ ((+)-**3**) und (+)-Methyl-*n*-propyl-phenyl-benzyl-ammonium-methylsulfat⁸⁾ ((+)-**4**) sollten deshalb Aufschluß darüber geben, ob die damals getroffenen konfigurativen Zuordnungen richtig waren. Ein unmittelbarer Vergleich dieser Verbindungen ist zulässig, da nach unseren bisherigen Erfahrungen das Anion des Oniumsalses das Vorzeichen der Cotton-Effekte nicht beeinflusst.

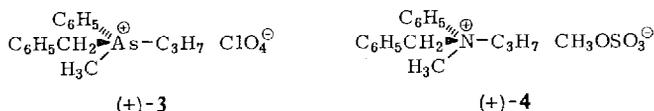


Abbildung 1 zeigt die UV-Spektren der Verbindungen **1–4** in Methanol, die Abbildungen 2 und 3 die RD- und ZD-Kurven.

Diskussion der Spektren

S-(+)-**1** besitzt bei 230 nm das erste Extremum eines stark positiven Cotton-Effektes. Der starken Grundrotation sind hier wie bei den drei anderen Verbindungen zwischen 250 und 300 nm mehrere schwache Cotton-Effekte überlagert. Die positiven Dispersionskurven von (+)-**3** und (+)-**4** steigen nach kürzeren Wellenlängen an, ohne daß ein erstes Extremum erreicht werden konnte. Unter Berücksichtigung der ZD-Spektren erhält man die Richtung der Cotton-Effekte (Tab.).

Vorzeichen der Cotton-Effekte von (+)-**1**, (+)-**2**, (+)-**3** und (+)-**4** in Methanol

Substanz	250–290 nm	ca. 220 nm
(+)- 1	negativ	positiv
(+)- 2	positiv	positiv
(+)- 3	negativ und positiv	positiv
(+)- 4	positiv	positiv

Die Tab. zeigt, daß *S*-(+)-**1** und *S*-(+)-**2** trotz Zugehörigkeit zur gleichen Konfiguration im Bereich von 250 bis 290 nm entgegengesetzte Cotton-Effekte haben. Da die Konfiguration von (+)-**1** und (+)-**2** gesichert ist, kann man schließen, daß der Cotton-Effekt bei kürzeren Wellenlängen für die absolute Konfiguration der Verbindungen **1–4** charakteristisch ist. Aus einem Vergleich des spektralen Verhaltens von *S*-(+)-**1**, *S*-(+)-**2**, (+)-**3** und (+)-**4** kann daher abgeleitet werden, daß auch

⁶⁾ L. Horner, H. Winkler und E. Meyer, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 789.

⁷⁾ L. Horner und H. Fuchs, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 1573.

⁸⁾ E. Meyer, Dissertat., Univ. Mainz 1965. (Die RD- und ZD-Messungen wurden mit (–)-**4** durchgeführt.)

(+)-3 und (+)-4 *S*-Konfiguration besitzen. Dieser Befund steht im Falle von (+)-4 im Widerspruch zum Ergebnis der *Fredga*-Methode, das wir früher erhalten haben⁶⁾. Wir geben der spektroskopischen Zuordnung den Vorzug. Ein Beweis für die Richtigkeit der Konfigurationszuordnung von (+)-3 ergibt sich aus dem Vergleich der RD- und ZD-Kurven des aus *S*-(+)-1 und aus (+)-3 durch Elektrolyse unter Konfigurationserhaltung⁹⁾ hervorgehenden (+)-Methyl-*n*-propyl-phenyl-phosphins bzw. -arsins

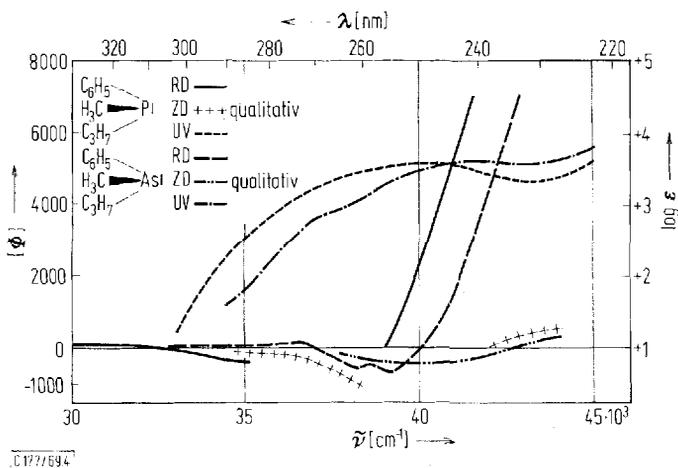


Abbildung 4. UV-, RD- und ZD-Spektren von (+)-Methyl-*n*-propyl-phenyl-phosphin und (+)-Methyl-*n*-propyl-phenyl-arsin in Methanol

Die Spektren dieser beiden Verbindungen sind sich so ähnlich, daß an der gleichen Konfiguration der beiden Verbindungen nicht gezweifelt werden kann. Dieses Ergebnis bestätigt erneut, daß (+)-3*S*-Konfiguration hat.

Die RD-Spektren wurden an einem Zeiss-Spektralpolarimeter REPM 12, die ZD-Spektren an einem Dichrographie I von Roussel-Jouan, Paris, die UV-Spektren an einem Zeiss Spektralphotometer RPQ 20 A bei 20° gemessen. Die ZD-Kurven der Verbindungen 1, 2 und 3 wurden auch am Dichrographie II aufgenommen. Herrn Dr. G. Shtatzke, Bonn, der uns sein Gerät für diese Messungen überließ, danken wir auch an dieser Stelle herzlich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Beschaffung des Spektralpolarimeters, der Stiftung Volkswagenwerk für die Bereitstellung des Dichrographie I gedankt.

⁹⁾ L. Horner, H. Fuchs, H. Winkler und A. Rapp, Tetrahedron Letters [London] 1963, 965.