

## **Anreicherung der Enantiomeren, Circular dichroismus und absolute Konfiguration von $N,N,N',N'$ -Tetramethyldithiooxamid**

**Albrecht Mannschreck<sup>a,\*</sup>, Antti Talvitie<sup>a,1</sup>, Wolfgang Fischer<sup>a</sup>  
und Günther Snatzke<sup>b,\*</sup>**

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg,  
D-8400 Regensburg, Bundesrepublik Deutschland

<sup>b</sup> Lehrstuhl für Strukturchemie, Ruhr-Universität Bochum, D-4630 Bochum,  
Bundesrepublik Deutschland

*(Eingegangen 18. Juni 1982. Angenommen 5. Juli 1982)*

*Enrichment of the Enantiomers, Circular Dichroism, and Absolute Configuration of  $N,N,N',N'$ -Tetramethyldithiooxamide*

(+)- and (–)-**1** ( $N,N,N',N'$ -Tetramethyldithiooxamide) were enriched by semipreparative liquid chromatography on triacetylcellulose. According to <sup>1</sup>H-NMR in the presence of an optically active auxiliary, the sample of (+)<sub>365</sub>-**1** had an enantiomeric purity of  $0,50 \pm 0,01$ , thus permitting to calculate the CD spectrum for the pure enantiomer. The CD and UV spectra are discussed in terms of qualitative MO theory. Thereby, the absolute configuration of (+)<sub>365</sub>-**1** is determined to be (*R*).

*(Keywords: Chromatography, liquid, on triacetylcellulose; Circular dichroism; Configuration, absolute; <sup>1</sup>H-NMR, in the presence of an optically active auxiliary; Rotation, hindered, about a C=C bond;  $N,N,N',N'$ -Tetramethyldithiooxamide)*

### **Einleitung**

Einfache Oxalsäure-Abkömmlinge liegen im allgemeinen in anti-periplanarer Konformation vor. Abweichungen davon findet man bei ringgeschlossenen Derivaten und bei Substitution durch räumlich anspruchsvolle Gruppen. So wurde für  $N,N'$ -Dimethyldithiooxamid im Kristall ein Torsionswinkel  $\omega(\text{S}-\text{C}-\text{C}-\text{S})$  von  $93,1^\circ$  gefunden<sup>2</sup>, für  $N,N,N',N'$ -Tetramethylmonothiooxamid beträgt  $\omega(\text{S}-\text{C}-\text{C}-\text{O})^3$   $87,4^\circ$ . In Lösung wurde die Nicht-Planarität substituierter Dithio-

oxamide insbesondere von *Carter* und *Sandström*<sup>4</sup> nachgewiesen. Sie zeigten durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, daß die Schwelle der Rotation um die =C—C=-Bindung in *N,N,N',N'*-Tetrabenzylidithiooxamid größer als 101 kJ/mol sein dürfte; für siebengliedrige cyclische Analoga gilt ähnliches<sup>5,6</sup>.

Aus diesen Befunden war der Schluß zu ziehen, daß Dithiooxamide trennbare Enantiomere bilden. Ihre Trennung auf klassischem Wege erschien jedoch wegen des Fehlens geeignet reaktiver Gruppen aussichtslos. Wir nahmen daher die Flüssigkeits-Chromatographie an Triacetylcellulose in Aussicht, welche uns bei anderen Racematen<sup>7-9</sup> ohne geeignete funktionelle Gruppen gute Dienste geleistet hatte. Unter anderem konnten wir auf diese Weise die Enantiomeren des Diethers eines substituierten 1,3-Diens trennen<sup>7</sup>. Hexasubstituierte 1,3-Diene sind den Dithiooxamiden insofern analog, als die zweifach dipolare mesomere Grenzformel der letzteren (z. B. Formel in Abb. 1) den 1,4-Dienen entspricht; auch der Raumbedarf der ja für die chromatographische Inklusion wichtig ist<sup>10</sup>, dürfte bei beiden Verbindungsklassen ähnlich sein.

Bei Gelingen einer derartigen Enantiomeren-Trennung, z. B. von (*R*)- und (*S*)-**1** (vgl. Abb. 1), würde die unbekannt =C—C=-Rotationsschwelle zugänglich. Weiterhin sollten durch die Messung und Interpretation des CD-Spektrums die naturgemäß beschränkten Informationen über die Elektronenstruktur aus UV-Spektren<sup>11</sup> präzisiert werden. Günstigenfalls konnte man bei Anwendung der MO-Theorie auf den CD<sup>12</sup> eine Bestimmung der absoluten Konfiguration von (+)- und (—)-**1** erhoffen.

## Ergebnisse und Diskussion

### *Anreicherung der*

### *N,N,N',N'*-Tetramethyldithiooxamide (+)- und (—)-**1**

(±)-**1** wurde in der bereits früher angewandten Weise<sup>13</sup> erfolgreich<sup>8,14</sup> der semipräparativen Flüssigkeits-Chromatographie an Triacetylcellulose unterworfen. Den oben genannten Erwartungen entsprechend racemisieren die Enantiomeren bei Raumtemperatur nicht nennenswert. Bei 60,9°C ergab die thermische Racemisierung in CHCl<sub>3</sub> eine Schwelle<sup>14</sup>  $\Delta G^\ddagger = 107,2 \pm 0,1$  kJ/mol für die Teilrotation um die =C—C=-Bindung; diese Messungen werden zusammen mit Ergebnissen für verwandte Oxamide<sup>15</sup> an anderer Stelle veröffentlicht. **1** gehört damit zu den kleinsten axial-chiralen Molekülen, deren Enantiomere getrennt wurden. Das erhaltene (+)<sub>365</sub>-**1** zeigte laut <sup>1</sup>H-NMR in Gegenwart einer optisch aktiven Hilfsverbindung (Abb. 7) eine enantio-

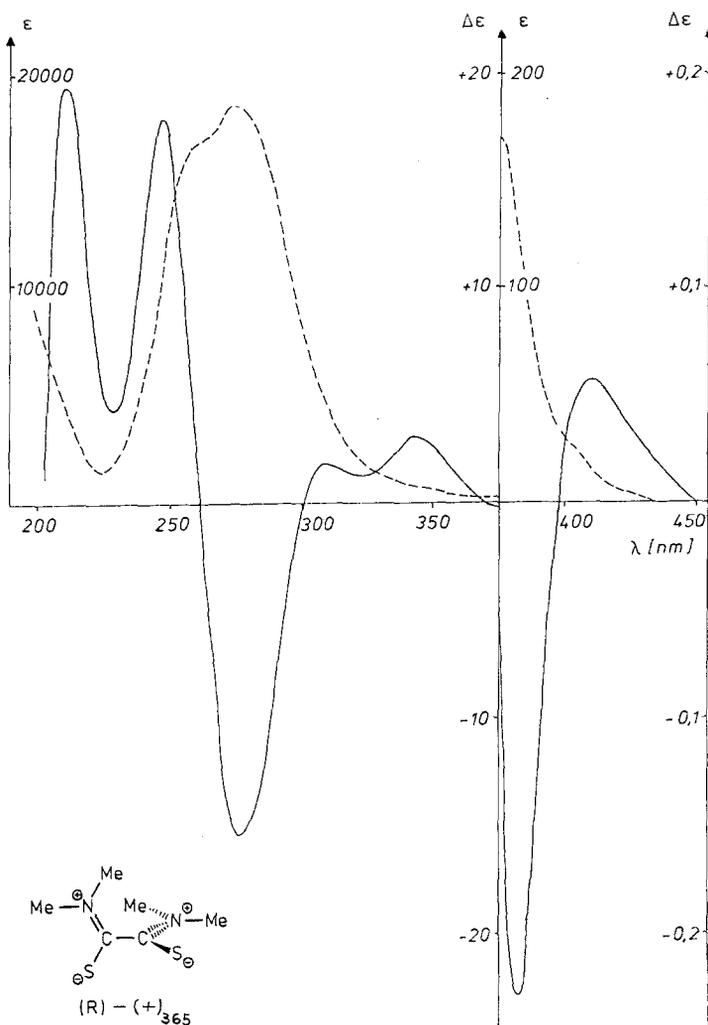


Abb. 1. Spektren von *N,N,N',N'*-Tetramethyldithiooxamid (**1**) in Ethanol: CD (—), umgerechnet auf reines (+)<sub>365</sub>-**1**; UV (-----) von (±)-**1**;  $\Delta\epsilon$  und  $\epsilon$  in  $10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ ; die Skalen der Ordinaten unterscheiden sich für die Bereiche 190 bis 375 nm und 375 bis 450 nm

mere Reinheit von  $0,50 \pm 0,01$ . Dieser Wert stimmt gut mit dem Ergebnis<sup>8</sup> ( $P = 0,51$ ) der flüssigkeits-chromatographischen Analyse derselben Probe mit Hilfe eines neuen Verfahrens<sup>8</sup> überein und erlaubte die Umrechnung des gemessenen CD-Spektrums auf die  $\Delta\epsilon$ -Werte (Abb. 1) des reinen Enantiomeren.

*CD- und UV-Spektren von N,N,N',N'-Tetramethyldithiooxamid (1) und absolute Konfiguration*

Das CD-Spektrum von (+)<sub>365</sub>-**1** ist zusammen mit dem UV-Spektrum in Abb. 1 wiedergegeben. Die beiden sehr starken *Cotton*-Effekte bei 276 (V) und 248 nm (VI) korrespondieren mit den starken Absorptionsbanden bei 273 und 259 nm; die CD-Maxima liegen natürlich weiter auseinander als die UV-Maxima, weil die Banden im ersteren Falle entgegengesetzte, im letzteren gleiche Vorzeichen haben. Zum Kurzwelligen hin findet man noch mindestens einen starken *Cotton*-Effekt um 211 nm (VII), von den längerwelligen *Cotton*-Effekten (I: 411 nm; II: 381 nm; III: 343 nm; IV: 308 nm) hat nur III eine ungefähre Entsprechung im UV-Spektrum als schwaches Maximum und IV als Schulter. I und II müssen demnach zu elektrisch verbotenen Übergängen gehören.

Zum Verständnis dieser Spektren müssen wir die MOs des Dithiooxamid-Chromophors betrachten und können in guter Näherung davon ausgehen, daß die beiden Hälften des Moleküls orthogonal zueinander angeordnet sind; die beiden lokalen  $\pi$ -Systeme jeder Thioamideinheit sind also total entkoppelt. Abb. 2 gibt n- und  $\pi$ -Orbitale jeder Einheit

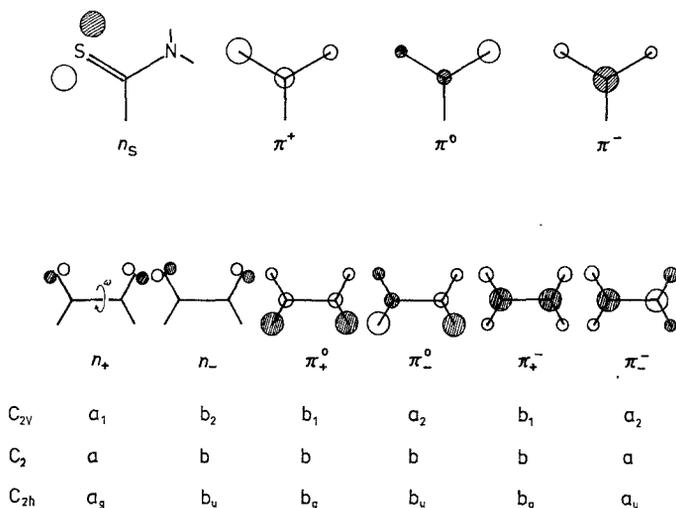


Abb. 2. Oben: n- und  $\pi$ -Orbitale einer Thioamid-Einheit. Mitte: Für die Spektren wichtige MOs des Dithiooxamid-Chromophors. Der Chromophor ist hier in der syn-periplanaren Konformation gezeichnet ( $C_{2v}$ ). Unten: Symmetrieeigenschaften dieser MOs bei syn-periplanarer ( $C_{2v}$ ,  $\omega = 0^\circ$ ), orthogonaler ( $C_2$ ,  $\omega = 90^\circ$ ) und antiperiplanarer ( $C_{2h}$ ,  $\omega = 180^\circ$ ) Anordnung

Tabelle 1. Stabilisierung (+) und Destabilisierung (-) der einzelnen Orbitalenergien bei Rotation um die mittlere Bindung eines Dithiooxamids

	$\omega$	$n_+$	$n_-$	$\pi_+^0$	$\pi^0$	$\pi_-$	$\pi^-$
Wechselwirkung durch den Raum <sup>a</sup>	0°	++	---	+	-	+	-
	90°	+	-	-	+	$\emptyset$	$\emptyset$
	180°	(+)	(-)	(+)	-	-	+
Wechselwirkung durch die mittlere Bindung <sup>b</sup>	0°	---	(+)	++	---	++	---
	90°	---	(+)	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$
	180°	---	(+)	---	++	---	++

<sup>a</sup> Darunter sind hier die Wechselwirkungen zwischen nicht direkt miteinander verbundenen Atomen verstanden.

<sup>b</sup> Bei  $\pi$ -MOs direkt, bei  $n_+$  durch Wechselwirkung mit  $\sigma_{C-C}$  (a-Symmetrie), bei  $n_-$  durch solche mit  $\sigma^*_{C-C}$  (b-Symmetrie).

sowie die für uns nötigen Kombinationen von  $n_-$ ,  $\pi^0$ - und  $\pi^-$ -MO des Gesamtchromophors. Tabelle 1 zeigt in qualitativer Weise, wie sich die einzelnen Orbitalenergien mit dem Torsionswinkel  $\omega$  um die mittlere Bindung ändern. Für die uns interessierende orthogonale Anordnung ist danach  $n_+$  das HOMO,  $\pi_+^0$  sollte wenig über  $\pi^0$  zu liegen kommen, und  $\pi_-$  ist praktisch mit  $\pi^-$  entartet. Ähnliches ergaben Rechnungen am Oxamid<sup>16</sup>. Sandström und Mitarb.<sup>5</sup> haben das UPE-Spektrum von  $N,N,N',N'$ -Tetramethyldithiooxamid gemessen und finden die Ionisationspotentiale für  $n_+$  und  $n_-$  bei 7,75 und etwa 8,50 eV. Zwei  $\pi$ -Ionisationspotentiale treten bei 8,03 und etwa 8,50 eV auf; nach obiger Abschätzung sollte das geringere zu  $\pi_+^0$ , das größere zu  $\pi^0$  gehören, Sandström und Mitarb.<sup>5</sup> bevorzugen aber die umgekehrte Zuordnung auf Grund von Vergleichen mit den Daten einiger ringgeschlossener Analoga. Für die weitere Diskussion ist dies aber ohne Belang, da bei  $C_2$ -Symmetrie alle angeregten Einelektronen-Konfigurationen nur A- oder B-Symmetrie haben können, also ohnedies starke Konfigurationswechselwirkung deren Mischung und Umordnung zufolge haben muß.

Abb. 3 gibt in qualitativer Weise die Zuordnung der Anregungen zu den Banden I—VI wieder. Wegen der Entartung von  $\pi_-$  mit  $\pi^-$  und der von  $n_-$  mit einer der beiden Kombinationen von  $\pi^0$  sind erste und zweite angeregte Elektronenkonfigurationen je doppelt, die dritte sogar vierfach entartet. Unabhängig von der Zuordnung der beiden  $\pi^0$ -Orbitalenergien erhält man dabei immer die angegebenen Symmetrien. Eine Korrelation mit den gemessenen Spektren kann daraus durch Einführung der Konfigurationswechselwirkung erhalten werden.

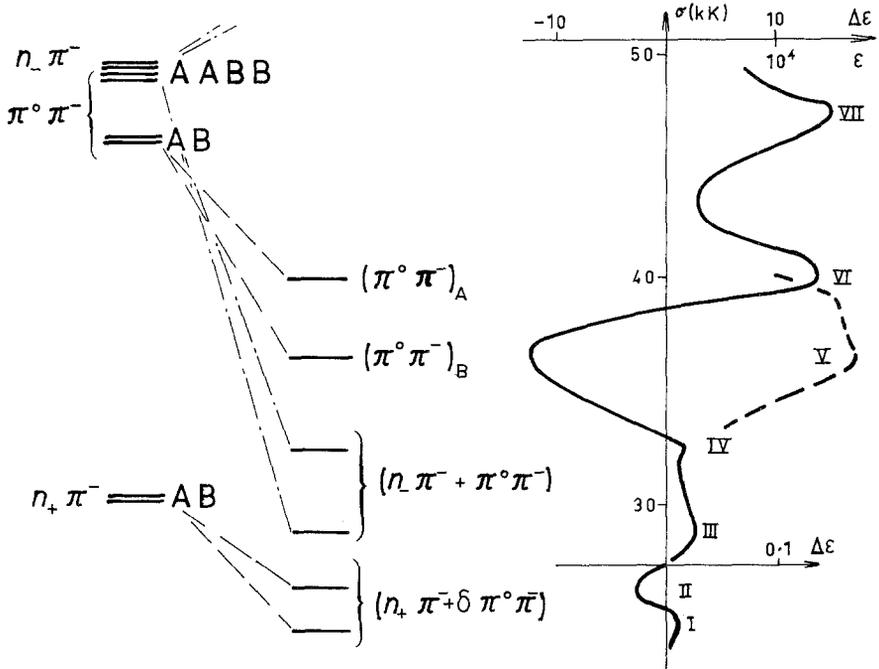


Abb. 3. Angeregte Einelektronen-Zustände und Andeutung der Konfigurationswechselwirkung des orthogonalen Dithiooxamidchromophors. Die angegebenen Symmetrien der angeregten Konfigurationen (Zustände) sind unabhängig von der Zuordnung von  $\pi^0$  und  $\pi^0$  auf die beiden Ionisationsenergien von 8,03 und 8,50 eV;  $\delta$  ist eine sehr kleine Zahl oder sogar 0

Die ersten beiden Banden haben sehr geringes  $\epsilon$  und gehören daher zu fast reinen  $n \rightarrow \pi^-$ -Übergängen. III und IV haben ebenfalls nur ein mäßig großes  $\epsilon$  (man berücksichtige, daß IV als Schulter der sehr intensiven Bande V aufsitzt), sie können daher nicht (im wesentlichen)  $\pi^0 \rightarrow \pi^-$ -Übergängen zugehören. Lage und Intensität ist aber verträglich mit der Annahme, daß es sich hierbei um die energetisch günstigeren Kombinationen der beiden  $n_- \pi^-$ -Konfigurationen mit den jeweiligen  $\pi^0 \pi^-$ -Konfigurationen gleicher Symmetrie handelt. Wegen der (zufälligen) Entartung von  $n_-$  mit einem der beiden  $\pi^0$ -MOs muß diese Aufspaltung ja besonders groß sein. V und VI haben beide fast gleich großes intensives  $\epsilon$ ; die zugehörigen CD-Banden haben das typische Aussehen eines CD-Couplets. Diese beiden angeregten Zustände haben daher wohl im wesentlichen  $\pi^0 \pi^-$ -Charakter und mit ihrer Hilfe läßt sich die absolute Konfiguration von  $(+)_365-1$  auch bestimmen.

Im folgenden beziehen wir uns auf das (*R*)-Molekül, nehmen also an, daß  $\omega = -90^\circ$  ist. Abb. 4 zeigt, daß  $\pi^0\pi^-$ -Übergänge, die in A-Zustände führen, einen positiven *Cotton*-Effekt geben, solche, die in B-Zustände führen, einen negativen. Die Exciton-Theorie dürfen wir hier nicht in ihrer einfachen Punkt-Dipol-Näherung anwenden, da die beiden Übergangsmomente sehr nahe beisammen liegen. Anwendung des *Coulomb*-Gesetzes auf die Wechselwirkung der Übergangsladungen zeigt aber sofort (vgl. Abb. 4), daß bei jeder A-Anregung solche gleichen Vorzeichens, bei B-Anregung solche entgegengesetzten Vorzeichens um die mittleren benachbarten C-Atome aufgebaut werden. Ersteres gibt Abstoßung, also Energieerhöhung, letzteres Anziehung, also Energieerniedrigung:  $E_A > E_B^*$ . Eine einfache Abschätzung ergibt, daß die durch die *Coulomb*-Wechselwirkung verursachte Aufspaltung von der Größenordnung  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  ist, was gut mit dem gemessenen Wert ( $\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) verträglich ist. Ohne somit die genaue energetische Zuordnung der beiden  $\pi^0$ -MOs zu kennen läßt sich aus dieser Abschätzung voraussagen, daß Bande V mit der B-Anregung, Bande VI mit der A-Anregung zu korrelieren ist. Für den *Cotton*-Effekt B ( $\simeq$  V) wurde soeben negatives, für A ( $\simeq$  VI) positives Vorzeichen bei der angegebenen absoluten (*R*)-Konfiguration abgeleitet, *das gemessene CD-Spektrum von (+)<sub>365</sub>-1 gehört also zum (R)-Enantiomeren* (Formel in Abb. 7).

Die *Cotton*-Effekte I und II lassen sich ebenfalls elementar behandeln, da es sich dabei um weitgehend „reine“  $n_+ \rightarrow \pi^-$ -Anregungen handeln muß. Nach Abb. 5 sollte sich für die  $n_+ \rightarrow \pi^-$ -Bande (B-Symmetrie) ein positiver *Cotton*-Effekt ergeben. Dieses Resultat ist allerdings nicht völlig sicher: eine geringe Beimischung einer  $\pi^0\pi^-$ -Konfiguration (ebenfalls von B-Symmetrie) mag schon ein  $\vec{\mu}$  in entgegengesetzter Richtung geben (in der energetisch günstigen Kombination müssen die individuellen elektrischen Übergangsmomente antiparallel sein; die beiden  $\vec{m}$  sind dann zueinander parallel), wodurch der *Cotton*-Effekt negativ werden könnte.

Eine ähnliche Betrachtung für die  $n_+ \rightarrow \pi^-$ -Bande zeigt, daß hier im wesentlichen nur die beiden „lokalen“ elektrischen Übergangsmomente auftreten;  $\vec{m}$  ist antiparallel zu ihrer Summe; der entsprechende *Cotton*-Effekt muß daher negativ sein. Es gilt aber auch hier der gleiche Vorbehalt wie für die  $n_+ \rightarrow \pi^-$ -Bande. Nur unter der Voraussetzung, daß die Beimischung von  $\pi^0\pi^-$ -Anteilen extrem klein bleibt, entspricht

---

\* Modellrechnungen zeigen, daß sich (im Bereich des Torsionswinkels von  $0^\circ$  bis etwa  $120^\circ$ ) daran auch nichts ändert, wenn man die Übergangsladungen bis zu etwa  $1 \text{ \AA}$  aus den Thioamid-Ebenen delokalisiert.

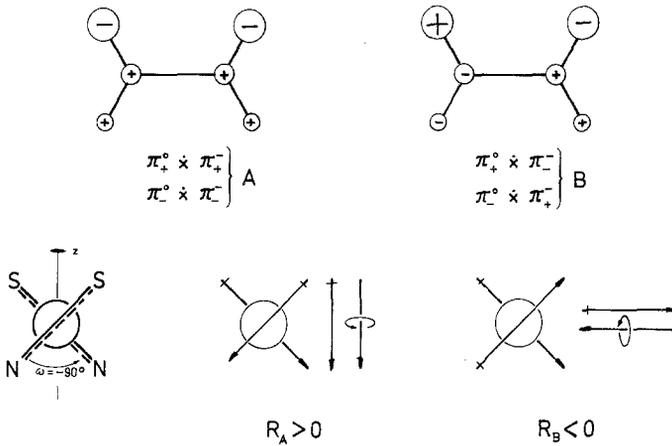


Abb. 4. Rotationsstärken der  $\pi^0 \rightarrow \pi^-$ -Übergänge. Oben: Anwendung des „Rezepts“<sup>12</sup> für die Bestimmung der elektrischen Übergangsmomente:  $\pi_+^0 \rightarrow \pi_+^-$ - und  $\pi^0 \rightarrow \pi_-^-$ -Übergang liefern nach den Regeln der Gruppentheorie angeregte Zustände von A-Symmetrie ( $\vec{\mu}$  in der z-Richtung),  $\pi_+^0 \rightarrow \pi_-^-$ - und  $\pi^0 \rightarrow \pi_+^-$ -Übergang führen in einen B-Zustand ( $\vec{\mu}$  senkrecht zu z). Unten: Die beiden Ladungstranslationen ( $\vec{\mu}$ ) liefern gleichzeitig auch eine Ladungsrotation; die Richtung des entsprechenden magnetischen Moments  $\vec{m}$  ergibt sich wieder aus dem entsprechenden „Rezept“<sup>12</sup>. Bei  $\omega = -90^\circ$  sind für die A-Anregung  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$  parallel, die zugehörige Rotationsstärke ist also positiv; bei B-Anregung ergibt sich analog ein negativer CD

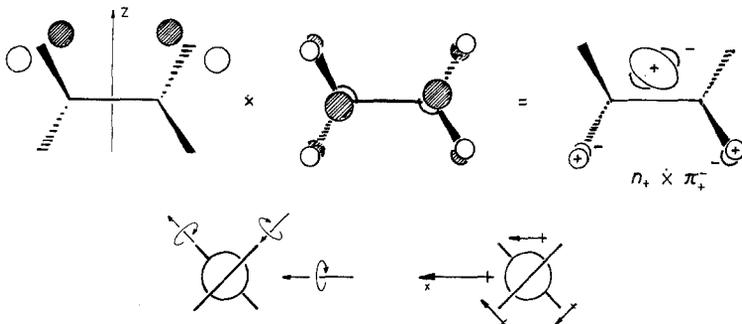


Abb. 5. Inhärenter CD der  $n_+ \rightarrow \pi_-^-$ -Anregung von (R)-1: Nach dem „Rezept“<sup>12</sup> ergeben sich im wesentlichen drei (kleine) Beiträge zu  $\vec{\mu}$ : je einer aus jeder Thioamid-Einheit und ein dritter durch Überlappung jedes  $n_S$ -Orbitals mit dem  $\pi_-^-$ -MO der gegenüberliegenden Einheit. Alle wesentlichen elektrischen Übergangsmomente sind parallel zueinander angeordnet; bei den hier gewählten Phasenvorzeichen ist  $\mu_x > 0$ . Die beiden individuellen magnetischen Übergangsmomente addieren sich zu einem Vektor parallel dazu,  $m_x > 0$ ; der CD muß daher positiv sein

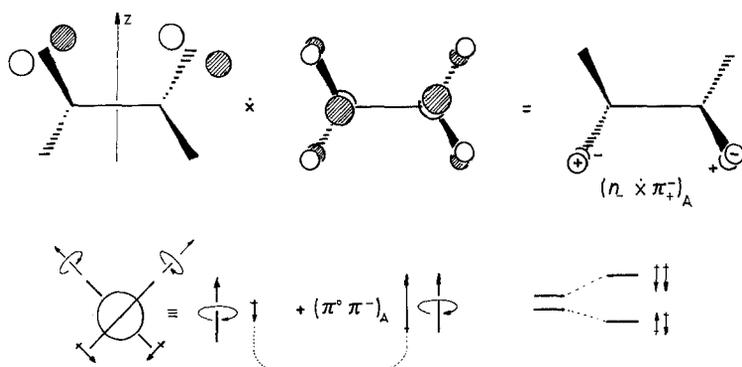


Abb. 6. Für die  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung ist der inhärente CD negativ (Ableitung ähnlich wie in Abb. 5; nur die größten der wiederum relativ kleinen Übergangsladungen sind berücksichtigt). Wird aber etwa der gleiche Anteil  $\pi^0\pi^-$ -Charakter in der Weise beigemischt, daß die energetisch günstigere Kombination entsteht, so sind die elektrischen Übergangsmomente antiparallel zu stellen. Da aber  $\bar{\mu}(\pi^0\pi^-) \gg \bar{\mu}(n\pi^-)$ , so ist der entstehende Summenvektor jetzt parallel zu beiden magnetischen Übergangsmomenten; der CD dieser Bande ist sicher positiv

also die  $n_+ \rightarrow \pi^*_+$ -Anregung der Bande I, die  $n_+ \rightarrow \pi^-$ -Anregung der Bande II.

Zumindest für eine der beiden Banden III und IV läßt sich ebenfalls in einfacher Weise etwas Sicheres über das Vorzeichen des Cotton-Effektes aussagen. Aus der Diskussion der Banden I und II folgte, daß für „reine“  $n \rightarrow \pi^-$ -Übergänge interchromophorale Wechselwirkungen zwischen den beiden Thioamid-Einheiten keine Rolle spielen; die stärkere Absorption innerhalb der Banden III und IV ist also tatsächlich auf Beteiligung von  $\pi^0 \rightarrow \pi^-$ -Übergängen infolge der Konfigurationswechselwirkung zurückzuführen. Nehmen wir die Zuordnung von *Sandström* und Mitarb.<sup>5</sup> als richtig an, dann gehen in die Zustände III und IV im wesentlichen mit etwa gleichem Gewicht die Kombinationen  $\pi^0\pi^+(A)$  und  $n_-\pi^+(A)$ , bzw.  $\pi^0\pi^-(B)$  und  $n_-\pi^-(B)$  ein. In Abb. 6 ist die Ableitung des CD-Vorzeichens für die A-Anregung durchgeführt; es ist bei (*R*)-**1** sicher positiv. Für die zweite Anregung mit B-Symmetrie ergibt sich hingegen bei einer solchen qualitativen Abschätzung keine eindeutige Aussage.

Gälte die andere Zuordnung, dann erhielte man entsprechend die Kombinationen  $\pi^0\pi^+(B)$  und  $n_-\pi^-(B)$  bzw.  $\pi^0\pi^-(A)$  und  $n_-\pi^+(A)$ . Für die B-Anregung läßt sich auch hier wieder keine eindeutige Abschätzung des Vorzeichens treffen, für die A-Anregung gilt aber gleiches, wie in Abb. 6 abgeleitet, nur daß es sich anstelle der

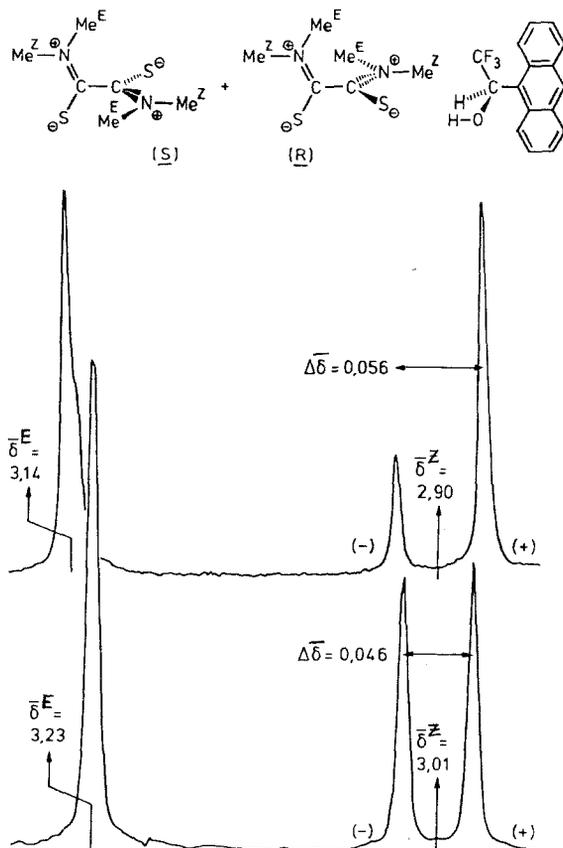


Abb. 7.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz) von **1** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  in Gegenwart von  $(-)$ <sub>589</sub>-**1**-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluoroethanol. Unten:  $(\pm)$ -**1** mit 6 Äquivalenten Hilfsverbindung; die Zuordnung von  $\text{Me}^E$  zu  $\delta = 3,23$  und von  $\text{Me}^Z$  zu  $\delta = 3,01$  wurde an Hand der Lit.<sup>19</sup> getroffen. Oben:  $(+)$ <sub>365</sub>-**1** mit 13 Äquivalenten Hilfsverbindung; aus den relativen Intensitäten um  $\delta^Z = 2,90$  folgt eine enantiomere Reinheit von  $0,50 \pm 0,01$ . Die Enantiomere wurden im Sinne einer chiralen Achse mit  $(R)$  und  $(S)$  bezeichnet<sup>20</sup>

Beimischung von  $\pi_+^0\pi_+$  jetzt um eine solche von  $\pi_-^0\pi_-$  handelt. Auch bei dieser energetischen Rangfolge der beiden  $\pi^0$ -MOs ergibt sich wieder mit Sicherheit ein positives Vorzeichen für einen der beiden Cotton-Effekte III oder IV. Da beide positiv gefunden wurden, so steht dies zwar in Übereinstimmung mit der aus dem CD-Couplet abgeleiteten absoluten Konfiguration von  $(+)$ <sub>365</sub>-**1**, es ist aber auch mit Hilfe des CD keine Entscheidung über die Zuordnung der beiden Ionisationspotentiale für  $\pi_+^0$  und  $\pi_-^0$  zu erhalten.

Von *Sandström* und Mitarb.<sup>5</sup> war die UV-Bande, die zu VI gehört, einem  $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang zugeschrieben worden. Wir halten dies für weniger wahrscheinlich, da dafür weder  $\epsilon$  noch  $\Delta\epsilon$  so große Werte annehmen dürfte, wie für Bande VI gefunden.

### Experimenteller Teil

UV-Spektrum: Beckman Acta MVI. — Spezifische Rotationen: Polari-  
meter Perkin-Elmer 141 M. — CD-Spektrum: Jasco J-40 A bei 22 °C.

( $\pm$ )-*N,N,N',N'*-Tetramethylethandithioamid (**1**)<sup>17</sup>

UV s. Abb. 1. Schmp. 138,5 — 139,5 °C (Lit.<sup>17</sup>, Schmp. 137 °C).

(+)<sub>365</sub>- und (–)<sub>365</sub>-*N,N,N',N'*-Tetramethylethandithioamid (**1**)

Semipräparative Flüssigkeits-Chromatographie<sup>13</sup> von ( $\pm$ )-**1** an Triacetyl-  
cellulose ergab als 1. Fraktion (+)<sub>365</sub>-**1**, Schmp. 137—138 °C,  $[\alpha]_{365}^{34,5} =$   
 $+ 2309 \pm 346$  (0,08 g/l CHCl<sub>3</sub>) und als 2. Fraktion (–)<sub>365</sub>-**1**, Schmp.  
130—133 °C,  $[\alpha]_{365}^{34,5} = -(1735 \pm 146) \cdot 10^{-1} \text{ deg cm}^2 \text{ g}^{-1}$  (0,17 g/l CHCl<sub>3</sub>). Die <sup>1</sup>H-  
NMR-Spektren zeigten keine Unreinheiten. Das erhaltene (+)<sub>365</sub>-**1** ergab in  
Gegenwart von 13 Äquivalenten (+)<sub>589</sub>-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol  
(Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, Wisconsin, USA) zwei <sup>1</sup>H-NMR-  
Signale für *Z*-ständige Methylgruppen:  $\delta_{(+)} = 2,84$  und  $\delta_{(-)} = 2,96$ . CDCl<sub>3</sub>, 25 °C,  
90 MHz (Abb. 7). Elektronische Integration sowie Ausschneiden und Wägen  
von Spektren-Kopien ergaben eine enantiomere Reinheit von  $0,50 \pm 0,01$  und  
damit  $[\alpha]_{365}^{34,5} = (4618 \pm 784) \cdot 10^{-1} \text{ deg cm}^2 \text{ g}^{-1}$  für die reinen Enantiomeren<sup>18</sup>.  
CD von (+)<sub>365</sub>-**1** in Ethanol, 1 mmol/l und 0,1 cm bzw. 3 mmol/l und 0,5 cm  
Schichtdicke, berechnet für das reine Enantiomere (Abb. 1):

$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	248	276	308	343	381	411
$\Delta\epsilon$ [10 <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> ]	+ 17,9	– 15,5	+ 1,7	+ 2,7	– 0,23	+ 0,06

Dieses CD-Spektrum wurde halb-quantitativ durch entsprechende Spek-  
tren in CHCl<sub>3</sub> und in CH<sub>3</sub>CN bestätigt.

### Dank

Den Herren Prof. *J. Sandström* und Dr. *T. Liljefors*, Lund, danken wir sehr  
für die freundliche Überlassung ihres Manuskriptes<sup>5</sup> vor der Veröffentlichung,  
Herrn Dr. *T. Burgemeister*, Frau *G. Stühler*, Herrn Dr. *J. Wachter* und Herrn *M.*  
*Muschiol*, Regensburg, für die Aufnahme von Spektren. Die Deutsche For-  
schungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie förderten diese  
Arbeit in finanzieller Hinsicht.

## Literatur

- <sup>1</sup> Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, University of Jyväskylä, Kyllikinkatu 1—3, SF-40100 Jyväskylä 10, Finland.
- <sup>2</sup> *Christensen A., Geise H. J., Van der Veken B. J.*, Bull. Soc. Chim. Belg. **84**, 1173 (1975).
- <sup>3</sup> *Adiwidjaja G., Voß J.*, Chem. Ber. **110**, 1159 (1977).
- <sup>4</sup> *Carter R. E., Sandström J.*, J. Phys. Chem. **76**, 642 (1972) und dort zitierte Lit.
- <sup>5</sup> *Henriksen L., Isaksson R., Liljefors T., Sandström J.*, Acta Chem. Scand. **35 B**, 489 (1981).
- <sup>6</sup> *Isaksson R., Liljefors T.*, J. C. S. Perkin II **1981**, 1344.
- <sup>7</sup> *Becher G., Mannschreck A.*, Chem. Ber. **114**, 2365 (1981).
- <sup>8</sup> *Mannschreck A., Eiglsperger A., Stühler G.*, Chem. Ber. **115**, 1568 (1982).
- <sup>9</sup> *Ahlbrecht H., Becher G., Blecher J., Kalinowski H. O., Raab W., Mannschreck A.*, Tetrahedron Lett. **1979**, 2265; *Mannschreck A., Mintas M., Becher G., Stühler G.*, Angew. Chem. **92**, 490 (1980); Angew. Chem. Int. Edit. Engl. **19**, 469 (1980); *Wittek M., Vögtle F., Stühler G., Mannschreck A., Lang B. M., Irngartinger H.*, Chem. Ber., im Druck; *Berg U., Isaksson R., Sandström J., Sjöstrand U., Eiglsperger A., Mannschreck A.*, Tetrahedron Lett. **23**, 4237 (1982).
- <sup>10</sup> *Hesse G., Hagel R.*, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 966.
- <sup>11</sup> *Z. B. Persson B., Sandström J.*, Acta Chem. Scand. **18**, 1059 (1964).
- <sup>12</sup> *Snatzke G.*, Angew. Chem. **91**, 380 (1979); Angew. Chem. Int. Edit. Engl. **18**, 363 (1979).
- <sup>13</sup> *Häkli H., Mintas M., Mannschreck A.*, Chem. Ber. **112**, 2028 (1979); *Mintas M., Mannschreck A., Klasinc L.*, Tetrahedron **37**, 867 (1981).
- <sup>14</sup> Erwähnt in Lit.<sup>6</sup>.
- <sup>15</sup> *Talvitie A., Fischer W., Mannschreck A.*, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- <sup>16</sup> *Larson D. B., McGlynn S. P.*, J. Mol. Spectrosc. **47**, 469 (1973).
- <sup>17</sup> *Klöpping H. L., van der Kerk G. J. M.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **70**, 946 (1951).
- <sup>18</sup> Der relativ hohe Fehler der spezifischen Drehung der reinen Enantiomeren geht hauptsächlich auf die geringe Transmission bei 365 nm zurück, welche nur sehr geringe Konzentrationen an (+)- oder (—)-**1** bei der Messung von  $\alpha$  zuließ. Außerdem pflanzt sich der Fehler der Messung der enantiomeren Reinheit ( $\pm 0.01$ ) fort.
- <sup>19</sup> *Lepoivre J. A., Desseyn H. O., Alderweireldt F. C.*, Org. Magn. Resonance **6**, 279 (1974).
- <sup>20</sup> IUPAC, Pure Appl. Chem. **45**, 13 (1976).