

CIRCULARDICHROISMUS VON α -PHELLANDREN (1)

Günther Snatzke

Organisch-Chemisches Institut, Universität Bonn

E.sz. Kováts

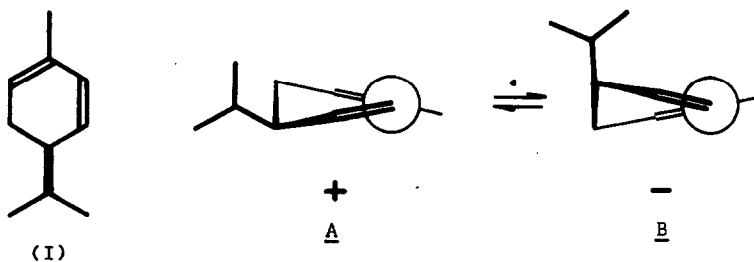
Technisch-Chemisches Laboratorium, ETH Zürich

Günther Ohloff

Firmenich & Cie, Laboratoire d'Etudes des Procédés,
La Plaine-Genève

(Received 11 July 1966)

Moscowitz, Charney, Weiss und Ziffer (2) haben vor einiger Zeit die Regel aufgestellt, daß ein nichtebenes cisoides Dien mit P-Chiralität (3) einen positiven, mit M-Chiralität (3) einen negativen CD im Bereich der langwelligsten Bande gibt. Dieser Zusammenhang wurde später theoretisch begründet (4) und durch viele Beispiele untermauert (5). Beim α -Phellandren (I) mußte dazu angenommen werden, daß ein Konformationsgleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ vorliegt, in dem bei Zimmertemperatur das energie-



tisch ungünstigere Konformere B bereits so hohe Population hat,

daß es den (negativen) Cotton-Effekt determiniert (6). Der Temperaturgang der ORD-Kurve zwischen $+10^\circ$ und $+90^\circ$ unterstützte diese Deutung (7). Danach war zu erwarten, daß bei tiefer Temperatur, bei der das energetisch begünstigte Konformationsisomere A angereichert sein muß, ein Vorzeichenwechsel nach positiv eintritt. Bis zu -150° war ein solcher durch ORD-Messungen von Horsman und Emeis (8) aber nicht nachweisbar. Es ist daher jüngst (9) an dieser Interpretation des negativen Cotton-Effekts von α -Phellandren bei Zimmertemperatur gezweifelt worden.

Da wir im Rahmen unserer Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konformationsgleichgewichten und Tieftemperaturverhalten des CD auch α -Phellandren vermessen haben, möchten wir bereits an dieser Stelle mitteilen, daß bei -186° tatsächlich eine Vorzeichenumkehr des Cotton-Effekts eingetreten ist, wie FIG.1 angibt. Die Annahme der amerikanischen Autoren (6) wird dadurch experimentell gesichert.

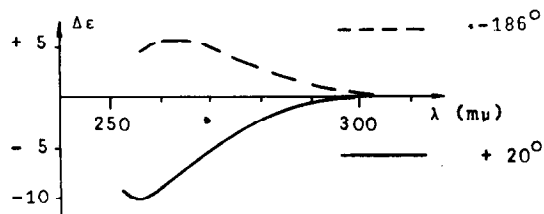


FIG. 1

CD von α -Phellandren in Methylcyclohexan/Isopentan (1:3)
bei $+20^\circ$ und -186°

EXPERIMENTELLES: Das verwendete α -Phellandren wurde mittels präparativer Gas-Chromatographie aus einem Handelspräparat (British Drug Houses Ltd.) isoliert. Die reine Probe (keine nachweisbaren Verunreinigungen im Gas-Chromatogramm) wies folgende Konstanten auf:

$d^{20} = 0,841 \text{ g/cm}^3$; $n_D^{20} = 1,4709$; $n_F - n_C = 0,0134$; $R_D = 45,2 \text{ cm}^3$.
Das Drehvermögen: $[\alpha]_D^{20} = -217^\circ$ stellt die höchste bis heute beobachtete Drehung dar.

Die reine Verbindung ist äußerst Sauerstoff-empfindlich; bei Zimmertemperatur aufbewahrte Proben enthielten bereits nach wenigen Tagen nachweisbare Mengen p-Cymols.

Der CD wurde in der von uns früher beschriebenen (10) Tieftemperaturzelle in Methylcyclohexan/Isopentan (1:3) bestimmt. $c = 0,0095 \text{ mg/g}$. $\Delta\epsilon_{\text{max}}(+20^\circ) = -10,03$ bei $255 \text{ m}\mu$;
 $\Delta\epsilon_{\text{max}}(-186^\circ) = +5,5$ bei $260-265 \text{ m}\mu$.

Wir danken Fräul. M.Boeder und Herrn H.Fischer für geschickte Mitarbeit.

LITERATUR

- (1) XXII. Mitteilung über Circular dichroismus; XXI. Mitteilung: G.Snatzke, P.R.Enslin, C.W.Holzapfel und K.B.Norton, J. Chem.Soc., im Druck
- (2) A.Moscowitz, E.Charney, U.Weiss und H.Ziffer, J.Amer.Chem.Soc. **83**, 4661 (1961).
- (3) R.S.Cahn, Ch.Ingold und V.Prelog, Angew.Chem. **78**, 413 (1966).
- (4) E.Charney, Tetrahedron **21**, 3127 (1965).
- (5) U.Weiss, H.Ziffer und E.Charney, Tetrahedron **21**, 3105 (1965).
- (6) A.W.Burgstahler, H.Ziffer und U.Weiss, J.Amer.Chem.Soc. **83**, 4660 (1961).
- (7) H.Ziffer, E.Charney und U.Weiss, J.Amer.Chem.Soc. **84**, 2961 (1962).
- (8) G.Horsman und C.A.Emeis, Tetrahedron **22**, 167 (1966).
- (9) A.F.Beecham und A.McL.Mathieson, Tetrahedron Letters 3139 (1966).
- (10) G.Snatzke, D.Decher und J.R.Bull, Tetrahedron **20**, 2443 (1964).