

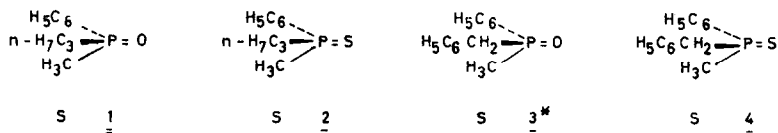
ROTATIONSDISPERSION UND CIRCULARDICHROISMUS  
EINIGER TERTIÄRER PHOSPHINOXYDE UND PHOSPHINSULFIDE

Wolf-Dieter Balzer

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Received in Germany 27 November 1967)

MIT Hilfe der Rotationsdispersion (RD) und des Circulardichroismus (CD) sollen bei den Verbindungen 1 - 4 Gemeinsamkeiten aufgesucht werden, die einen Rückschluß auf die absolute Konfiguration zulassen.



Die absolute Konfiguration von 1, 2 und 3 ist bekannt<sup>1,2,3</sup>).

4 wurde aus R-Methyl-phenyl-benzyl-phosphin durch Umsetzung mit Schwefel gewonnen<sup>4</sup>). Die Rotationsdispersionskurve von 3 wurde bereits früher aufgenommen<sup>5</sup>), jedoch nur für  $\lambda > 290$  nm. O.červinka<sup>6</sup>) gab kürzlich die RD-Kurve von Methyl-äthyl-phenyl-phosphinoxyd bekannt. Die spektroskopischen Messungen wurden in Methanol und in Chloroform vorgenommen. Tab.1 enthält die UV-Absorptionsmaxima und Extinktionen.

---

\*Die gemessenen Daten beziehen sich auf den Antipoden; aus Gründen der Übersichtlichkeit wird jedoch das Verhalten des Antipoden diskutiert.

Tab.1: Absorptionsmaxima und Extinktionen der Verbindungen 1, 2, 3 und 4 in Methanol und Chloroform; Extinktionen in Klammern; S = Schulter;  $\lambda_{\max}$  (nm)

<u>1</u>	CH <sub>3</sub> OH	270,7 (498)	263,9 (608)	258 (448)	219 (S)	(7450)	216 (8932)	211 (8602)
	CHCl <sub>3</sub>	270,1 (478)	264,2 (587)	258,5(442)				
<u>2</u>	CH <sub>3</sub> OH	271,5 (714)	264,5 (928)	257,2 (S)(1058)	215(S)(12654)	210,5(S)	(14492)	
	CHCl <sub>3</sub>	272 (833)	265 (1160)	256,7 (1385)			204,5 (16547)	
<u>3</u>	CH <sub>3</sub> OH	270,9 (560)	264,5 (735)	259,3(665)	254,3(S)(486)	217,2(16070)	208(S)18020	
	CHCl <sub>3</sub>	271,4 (591)	264,8 (788)	260 (702)	255 (S)(557)		204 (19500)	
<u>4</u>	CH <sub>3</sub> OH	270(S)(774)	263,6(S)(1148)	258(S)(1339)			200,3 (25043)	
	CHCl <sub>3</sub>	200,5(S)(1037)	263,8(S)(1482)					

Tab.1 läßt zwei Sachverhalte erkennen:

1. Die Phosphinsulfide 2 und 4 besitzen im Bereich der  $\alpha$ -Bande (260-280 nm) des Aromaten höhere Extinktionswerte als die entsprechenden Phosphinoxyde 1 und 3. Offenbar ist das Übergangsverbot für diesen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang in den Phosphinsulfiden etwas gemildert.

2. In den Absorptionskurven der Phosphinoxyde 1 und 3 sind die Absorptionsmaxima scharf ausgeprägt; beim Phosphinsulfid 2 sind diese Maxima nur noch schwach im Anstieg der p-Bande angedeutet. Im Phosphinsulfid 4 sind die Absorptionen der  $\alpha$ -Bande zu Schultern degeneriert.

Die RD-Kurven der Verbindungen 1, 2, 3 und 4 (s.Abb.1) lassen Gemeinsamkeiten und Unterschiede erkennen.

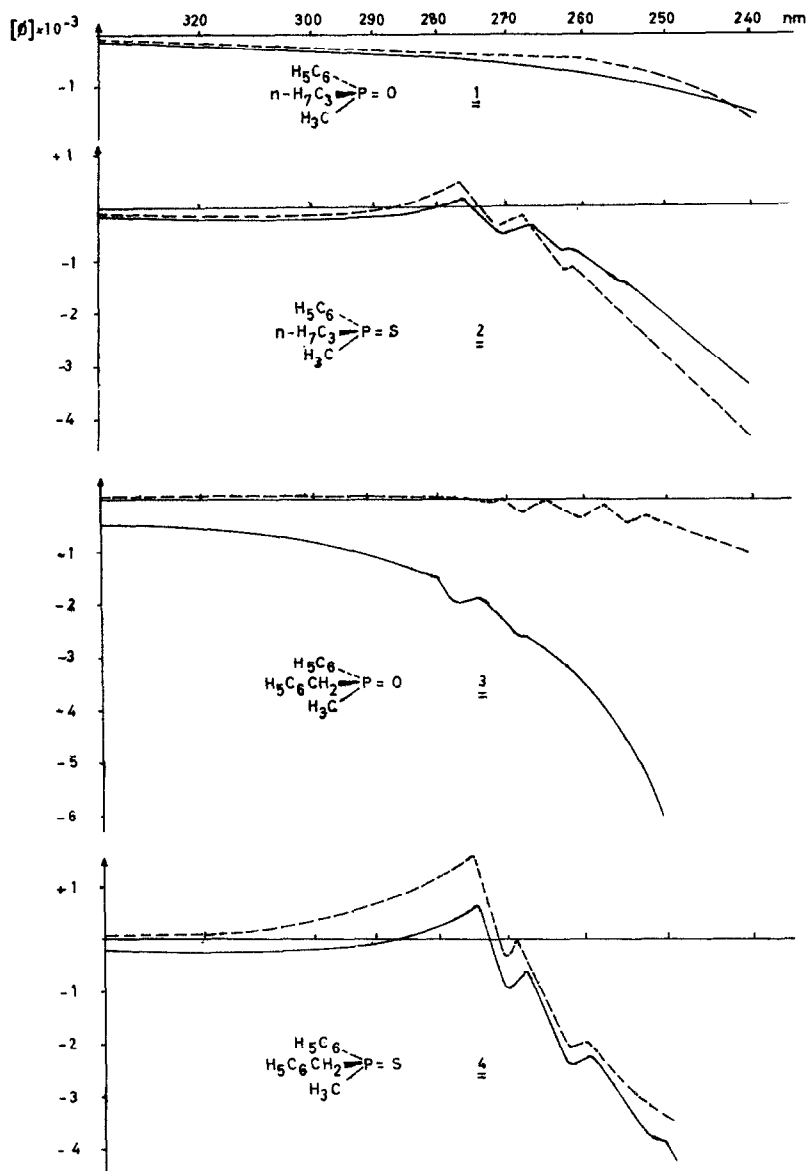
S-Methyl-propyl-phenyl-phosphinoxyd (1) liefert sowohl in Methanol, als auch in Chloroform eine gleichmäßig ansteigende RD-Kurve. Im Bereich der  $\alpha$ -Bande ist kein Cottoneseffekt zu erkennen. Die Drehwerte in Chloroform sind geringer als in Methanol.

S-Methyl-n-propyl-phenyl-phosphinsulfid (2) hat einen deutlichen, multiplen Cottoneseffekt zwischen 250 und 280 nm. In Chloroformlösung ist die RD-Kurve nach positiveren Werten verschoben.

S-Methyl-phenyl-benzyl-phosphinoxyd (3) besitzt sowohl in Methanol als auch in Chloroform einen deutlichen, multiplen Cottoneseffekt zwischen 250 und 280 nm. 3 dreht in Chloroform wesentlich schwächer als in Methanol. Bei  $\lambda > 275$  nm tritt eine Drehsinnumkehr ein.

S-Methyl-phenyl-benzyl-phosphinsulfid (4) hat einen deutlich positiven multiplen Cottoneseffekt im Bereich der  $\alpha$ -Bande. In Chloroform sind die Drehwerte von 4 kräftig nach positiven Werten verschoben.

Abb.1: RD-Kurven von 1, 2, 3 und 4 in Methanol (—) und Chloroform (---) bei 20°



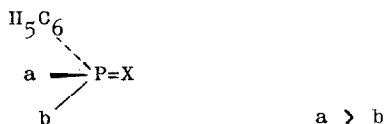
In keinem Fall konnte mit dem zur Verfügung stehenden Gerät (C. Zeiss REPM 12) der zwischen 225 und 200 nm zu erwartende Cottoneneffekt erfaßt werden. Aus den CD-Spektren (Dichrograph Roussel-Jouan) lassen sich wegen der geringen Größe von  $\Delta\epsilon$  nur qualitative Aussagen über das Vorzeichen der Cottoneneffekte entnehmen (Tab.2).

Tab.2: Vorzeichen der Cottoneneffekte und ungefähre Größe von  $\Delta\epsilon$  bei 20°

		$\alpha$ -Bande	$\Delta\epsilon$	p-Bande
<u>1</u>	CH <sub>3</sub> OH	-	-	negativ
	CHCl <sub>3</sub>	-	-	-
<u>2</u>	CH <sub>3</sub> OH	positiv	$\approx +0.1$	negativ
	CHCl <sub>3</sub>	positiv	$\approx +0.3$	negativ
<u>3</u>	CH <sub>3</sub> OH	-	-	negativ
	CHCl <sub>3</sub>	-	-	negativ
<u>4</u>	CH <sub>3</sub> OH	positiv	$\approx +0.6$	negativ
	CHCl <sub>3</sub>	positiv	$\approx +0.8$	negativ

Die Phosphinsulfide 2 und 4 besitzen sehr ähnliche RD- und CD-Kurven, obwohl in 4 ein zusätzlicher Phenylkern in Gestalt eines Benzylrestes enthalten ist. Der zusätzliche Phenylkern bewirkt offenbar eine Verstärkung der optisch aktiven Übergänge. Eine entsprechende Verstärkung läßt sich auch beim Vergleich von 1 und 3 feststellen. Es fällt auf, daß alle vier Verbindungen, die als gemeinsame Strukturmerkmale einen direkt an den Phosphor gebundenen Phenylrest und die Gruppierung P=O oder P=S enthalten und

außerdem alle S-Konfiguration besitzen, einen negativen Cotton-effekt im Bereich der p-Bande aufweisen. Ob Verbindungen der Struktur



immer einen negativen Cotton-effekt im Bereich der p-Bande und einen positiven im Bereich der  $\alpha$ -Bande besitzen, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Literaturhinweise:

- 1) L.Horner und H.Winkler, Tetrahedron Letters No.3, pp 175-179 (1963)
- 2) A.F.Peerdeman, J.P.C.Holst, L.Horner und H.Winkler, Tetrahedron Letters No.13, pp 811-815 (1965)
- 3) L.Horner und W.-D.Balzer, Tetrahedron Letters No.17, pp 1157-1162 (1965)
- 4) W.-D.Balzer, Dissertation Mainz 1966
- 5) L.Horner und H.Winkler, Tetrahedron Letters No.44, pp 3265 (1964)
- 6) O.Červinka und D.Kříž, Collection Czech.Chem. Commun. 31, 1910 (1966)