

INDUZIERTER CIRCULARDICHROISMUS IN KRONENETHERN DURCH  
KOMPLEXIERUNG MIT OPTISCH AKTIVEN AMMONIUMSALZEN

Harald Klein

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, D-4630 Bochum

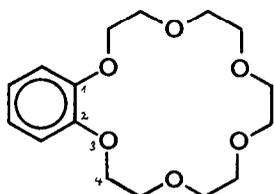
Summary: Complexed optically active ammonium salts induce a CD within the absorption bands of the ligands. A correlation of the absolute configuration of the ammonium compound and the absolute conformation of  $\underline{3}$  in the complexes with the sign of the CD is proposed.

Optisch aktive Kronenether, die eine Brenzkatechineinheit enthalten, ändern durch Komplexierung mit Alkali- oder Erdalkalitionen ihre chiroptischen Eigenschaften<sup>1)</sup>. Bei Komplexen ähnlicher Liganden mit Aminobenzophenon-Hydrochlorid kann innerhalb der Benzophenonbanden ein induzierter Circular dichroismus beobachtet werden<sup>2)</sup>.

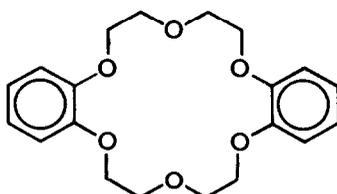
Die vorliegende Arbeit berichtet über den umgekehrten Vorgang, nämlich daß optisch aktive Gastmoleküle in einem achiralen Liganden ebenfalls einen Cotton-Effekt bewirken können.

Es wurden dazu in situ hergestellte Komplexe aus Benzo- [18]-krone-6 (1) und Di-benzo- [18]-krone-6 (2)<sup>3)</sup> und einer Reihe von Aminosäureestern-Hydrochloriden vermessen. Das molare Verhältnis von Amin zu Polyether war dabei stets größer als 10 : 1, damit auch bei einer kleinen Komplexbildungskonstante das Gleichgewicht weit auf der Seite des Komplexes lag. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch aus Acetonitril und Methanol (1 : 1). Innerhalb der <sup>1</sup>L<sub>b</sub>-Bande des Brenzkatechinchromophors konnte bei etwa 275 nm ein schwacher Circular dichroismus mit  $\Delta\epsilon < 0.1$  gefunden werden.

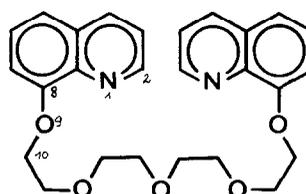
Da die für die Beobachtung des CD notwendige Absorbanz der Lösungen hoch und dementsprechend das Signal-Rausch-Verhältnis gering war, wurde um Artefakte der Messanordnung zu vermeiden für die Aufnahme der Nulllinie die Lösung des reinen Kronenethers oder dessen Komplexes mit racemischem Aminosäureester-Salz benutzt.



1



2



3

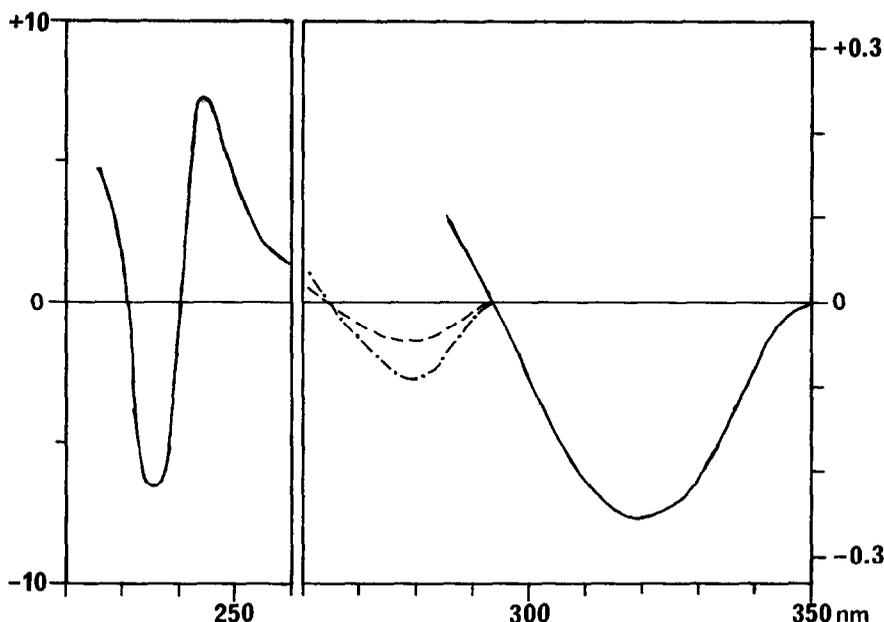
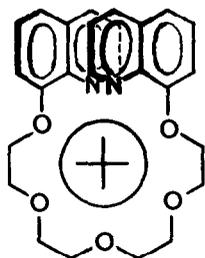


Abb.: CD-Kurven der Komplexe von 1 (----), 2 (-·-·-) und 3 (—) mit L-Alaninmethylester-Hydrochlorid.

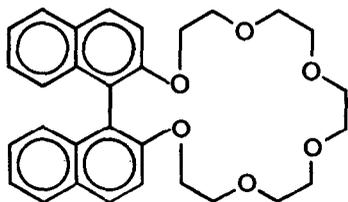
Vögtle beschrieb offenkettige Polyether, die mit Metallkationen sehr leicht Komplexe bilden<sup>4)</sup>. Dabei wurde für den Komplex aus 3 und Rubidiumiodid eine helikale Anordnung des Liganden gefunden<sup>5)</sup>, wie in 4 angedeutet, wobei die Chinolineinheiten zum Teil überlappen. Eine solche Konformation ist chiral und die Komplexe liegen als Racemate vor; mit einem chiralen Gastmolekül müssen dann Diastereomere entstehen. Da die Konformation des reinen Polyethers nicht festgelegt ist, könnte durch Komplexierung mit einem optisch aktiven Ammoniumsalz ein Diastereomeres bevorzugt gebildet werden. Das Gastmolekül sollte in der einen Schraubenanordnung besser beherbergt werden können als in der anderen. Cram<sup>6)</sup> und Prelog<sup>7)</sup> haben ein derartiges Verhalten bei Kronenethern vom Typ 5 und 6 beschrieben.

Tabelle: CD-Daten der Komplexe aus 1, 2 und 3 mit einigen Aminosäureester·HCl.

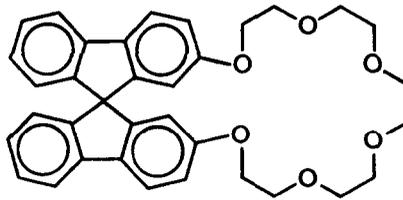
Komplex aus Kronenether + Aminosäureester·HCl	<u>1</u> ( $\Delta\epsilon$ bei 275 nm)	<u>2</u> ( $\Delta\epsilon$ bei 275 nm)	320 nm)	<u>3</u> ( $\Delta\epsilon$ bei 245 nm)	235 nm)
L-Alaninmethylester	-0.03	-0.07	-0.26	+7.50	-6.40
L-Leucinmethylester	-0.02	-0.07	-0.29	+7.78	-3.99
L-Isoleucinmethylester	-0.02	-0.08	-0.25	+7.74	-6.47
L-Methioninmethylester	--	-0.06	-0.32	+8.50	-4.33
L-Argininmethylester	--	-0.01	-0.25	+5.82	-2.39
L-Valinmethylester	--	-0.02	-0.26	+11.77	-11.71



4



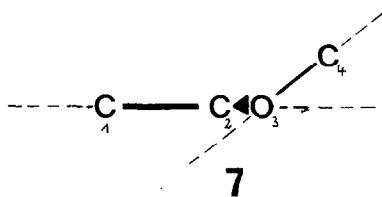
5



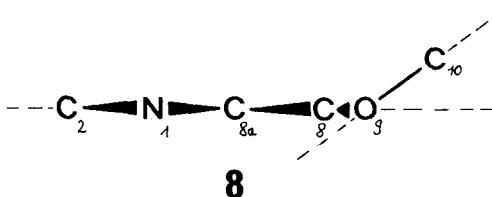
6

Der Polyether 3 wurde wie 1 und 2 zusammen mit Aminosäureester-Hydrochloriden vermessen. Dabei wird innerhalb der langwelligen Absorptionsbande des Chinolins ein schwacher CD mit  $\Delta\epsilon \approx 0.25$  beobachtet. Bei 245 und 235 nm hingegen findet man ein großes Couplet mit  $\Delta\epsilon \approx 3-11$ .

Zur Deutung der schwachen Cotton-Effekte innerhalb der jeweiligen langwelligen Bande wird angenommen, daß der Kronenether im Komplex eine starre chirale Konformation annimmt. Dabei könnte eine helikale Anordnung mit den in 7 (für 1 und 2) bzw. 8 (für 3) gezeigten Torsionswinkel für den CD maßgebend sein.



7



8

Ein Indiz für diese Deutung liefern die UV-Spektren. Durch Zugang von Ammoniumsalz zur Lösung des Polyethers sinkt der Absorptionskoeffizient und es tritt eine schwache Verschiebung des Absorptionsmaximums zur kürzeren Wellen auf.

Das große Couplet der Komplexe von 3 innerhalb der  ${}^1B_b$ -Bande bei 240 nm geht sehr wahrscheinlich auf die überlappende Anordnung der Chinolineinheiten zurück. Die beiden isolierten Chromophore treten miteinander in Wechselwirkung und ergeben dabei die bisignate CD-Kurve.

Mit dem "Modell der gekoppelten Oszillatoren" sollte sich aus dem CD die absolute Konformation ableiten lassen<sup>8)</sup>. Die hier betrachtete  ${}^1B_b$ -Bande ist in Richtung der langen Molekülachse des Chinolins polarisiert<sup>9)</sup>. Damit ergibt sich unter der Voraussetzung, daß die hier beschriebenen Ammoniumkomplexe von 3 eine ähnliche Geometrie wie die erwähnte Rubidium-Verbindung<sup>5)</sup> besitzen, die in 4 gezeigte Anordnung des Liganden in Form einer Rechtsschraube.

Für alle vermessenen Komplexe der am  $\alpha$ -C-Atom S-konfigurierten Aminosäureester wurde innerhalb der langwelligen Bande ein negativer CD gefunden wie die Tabelle zeigt. D-Alaninmethylester ergibt erwartungsgemäß umgekehrte Cotton-Effekte.

Die hier beschriebenen Ergebnisse lassen sich möglicherweise zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von Aminen benutzen. Dies würde die bisher bekannten Methoden mit cottonogenen Derivaten<sup>10)</sup> oder mit Phthalimido-Kupfer-Komplexen<sup>11)</sup> ergänzen. Um dieses zu verifizieren, muß das Verhalten einer Reihe von verschiedenen Aminoverbindungen untersucht werden.

Zur Zeit laufen Versuche, durch die Wahl geeigneter Liganden zum einen die Empfindlichkeit der Methode zu erhöhen und zum anderen den CD bei größeren Wellenlängen zu beobachten, damit auch Amine mit aromatischen Substituenten untersucht werden können, die sonst durch einen eigenen Cotton-Effekt stören.

Danksagung: Prof. G. Snatzke danke ich für fruchtbare und anregende Diskussion

#### Literatur:

- 1) M.P. Mack, R.R. Hendrixson, R.A. Palmer, R.G. Ghirardelli, J. Am. Chem. Soc., 98, 7830 (1976)
- 2) O. Kaneko, N. Matsuura, K. Kimura, T. Shono, Chem. Lett., 369 (1979)
- 3) C.J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 89, 7017 (1967)
- 4) E. Weber, F. Vögtle, Tetrahedron Lett., 2415 (1975)
- 5) W. Saenger, H. Brand, F. Vögtle, E. Weber, Jerusalem Symp. Quantum Chem. Biochem., 9, 363 (1977)
- 6) D.J. Cram et al., Pure Appl. Chem., 43, 327 (1975)
- 7) V. Prelog, Pure Appl. Chem., 50, 893 (1978)
- 8) G. Snatzke, Angew. Chem., 91, 380 (1979)
- 9) K. Nishimoto, L.S. Forster, J. Phys. Chem., 71, 409 (1967)
- 10) B. Sjöberg in G. Snatzke (Herausg.), ORD and CD in Organic Chemistry, Heyden & Sons Ltd., London (1967)  
M. Legrand, M.J. Rougier in H.B. Kagan (Herausg.), Stereochemistry Vol. 2, Thieme, Stuttgart (1977)
- 11) F. Kerek, G. Snatzke, Angew. Chem., 87, 133 (1975)

(Received in Germany 16 July 1979)