

s^{-1} , $E_a = 19.9 \pm 1.2$ kcal mol $^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -18.2 \pm 4.2$ cal grad $^{-1}$ mol $^{-1}$. Die Äthanolyse von (1c) zu (1f)^[8] verläuft 20-mal schneller. Diese Werte wurden mit den Daten anderer Acetate verglichen^[10]: (1b) und (1c) sind demnach bei der Solvolyse ähnlich reaktiv wie Trityacetat!

Außerdem erhielten wir bei der Solvolyse von (1b) in propen-gesättigtem Äthanol und von (1c) in äthylen-gesättigtem Äthanol keine Überkreuzungsprodukte [z.B. (1e) aus (1c)], was einen Fragmentierungs-Rekombinations-Mechanismus ausschließt. Die σ -Vinylverbindung scheidet als Zwischenstufe aus, weil die Alkoholyse von (1b) in [D₄]-Methanol nur zu (1d) mit Deuterium in der Methoxygruppe der Seitenkette führte.

Diese Ergebnisse sind im Einklang mit einem Mechanismus, bei dem die Ionisierung von (1b) zu (3) und von (1c) zu methyl-substituiertem (3) geschwindigkeitsbestimmend ist;

[*] Dr. B. T. Golding, H. L. Holland, Dr. U. Horn und S. Sakrikar
School of Molecular Sciences, University of Warwick
Coventry CV4 7AL (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council durch ein M.-Sc.-Stipendium für H.L.H., vom Schweizerischen Nationalfonds durch eine Postdoctoral Fellowship nach dem Europäischen Austauschprogramm für U. H. und vom British Council, vom Apte Educational Trust und vom Dorabji Tata Trust durch Stipendien für S. S. unterstützt.

[1] G. N. Schrauzer u. R. J. Windgassen, J. Amer. chem. Soc. 89, 143 (1967); G. N. Schrauzer, Accounts Chem. Res. 1, 97 (1968).

[2] Die Möglichkeit der Existenz von Alken-cobalamin-Komplexen diskutierte M. L. H. Green in G. E. Coates, M. L. H. Green u. K. Wade: Organometallic Compounds. Methuen, London 1968, Bd. 2, S. 249, im Zusammenhang mit der analogen Zersetzung von 2-Hydroxyäthyl-cobalamin durch Säure.

[3] Die postulierten Verbindungen (3a), (3b) und (3c) sind neuartige Olefin-Komplexe, in denen ein Alken an ein Metall (Co^{III}) gebunden ist, das sich in einem vermutlich nahezu planar bleibenden Ligandensystem befindet. Die Bindung zwischen Alken und Kobalt in (3a) kann nach dem Chatt-Duncanson-Modell verstanden werden [4a]. (3b) ist als primäres Carboniumion wiedergegeben, von dem allerdings vermutet wird, daß es sich durch Wechselwirkung mit benachbarten Orbitalen (besetzten d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen von Co und/oder bindenden π -Niveaus von Biacetylloxim) stabilisiert. (3c) basiert auf dem Konzept der σ - π -Hyperkonjugation [4b,c], d.h. das Carboniumionenzentrum wird nur durch Wechselwirkung mit der Co-C-1- σ -Bindung stabilisiert, und das Co-Atom nähert sich nicht notwendig dem C-Atom mit Elektronenmangel wie in (3a) und möglicherweise in (3b).

[4] a) E. O. Fischer u. H. Werner: Metal π -Complexes. Elsevier, Amsterdam 1966, Bd. 1, Kap. III; b) T. G. Traylor u. J. C. Ware, J. Amer. chem. Soc. 89, 2304 (1967); c) W. Hanstein, H. J. Berwin u. T. G. Traylor, ibid. 92, 829 (1970).

[5] (3a), (3b) und (3c) werden ab jetzt als (3) zusammengefaßt.

[6] G. Gokel, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, E. Ruch u. I. Ugi, Angew. Chem. 82, 77 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 64 (1970), und dort zit. Lit.; R. S. Bly u. R. L. Veazey, J. Amer. chem. Soc. 91, 4221 (1969), und dort zit. Lit.

[7] (1b) und (1c) wurden durch Acetylierung von (1a) bzw. (1g) dargestellt (Essigsäureanhydrid/Pyridin/Raumtemperatur/36 Std.).

[8] Alle neuen Verbindungen gaben zufriedenstellende C-, H- und N-Werte bei der Verbrennungsanalyse sowie erwartungsgemäße Spektren.

[9] Die Reaktionen wurden im geschlossenen, thermostatisierten Gefäß im Dunkeln durchgeführt. Ihr Ausmaß wurde NMR-spektroskopisch an aliquoten Anteilen ermittelt.

[10] Vgl. E. A. Hill u. J. H. Richards, J. Amer. chem. Soc. 83, 3840 (1961).

[11] G. N. Schrauzer u. R. J. Windgassen, J. Amer. chem. Soc. 89, 1999 (1967).

[12] W. Kitching, Organomet. Chem. Rev. 3, 61 (1968), und dort zit. Lit.

[13] M. M. Kreevoy u. G. B. Boden, J. org. Chemistry 27, 4539 (1962).

[14] J. Halpern u. H. B. Tinker, J. Amer. chem. Soc. 89, 6427 (1967).

anschließend wird (3) durch das Lösungsmittel abgefangen. In kleinen Mengen erhält man entalkylierte Produkte [z.B. (2b) bei der Hydrolyse], sehr wahrscheinlich durch Äthylen-abspaltung aus (3), wobei nun das koordinativ ungesättigte Co^{III} mit dem Lösungsmittel reagiert. Ähnlich verläuft die Zersetzung von (1a) in Gegenwart von Säure, außer daß hier die Reaktion gleichgewichtsbestimmt ist und nur Verbindungen vom Typ (2) ergibt. Die beträchtliche negative Aktivierungsentropie bei der Äthanolyse von (1b) legt nahe, daß in (3) die Rotation um die C-C-Bindung in der CH₂-CH₂-Gruppe behindert ist, wie es für jede der Strukturen (3) erwartet werden muß.

Ein weiterer Hinweis, daß methylsubstituiertes (3) als Zwischenstufe fungiert, ergab sich bei der Hydrolyse von (1c) in Dioxan/Wasser (1:1) in Gegenwart von NaBH₄ (3 Äquivalente, ca. 5 °C, 90 min). Außer dem Alkohol (1g) und Produkten der reduktiven Spaltung der Co-C-Bindung entstanden 10 % des σ -Propylderivats (identifiziert durch Vergleich mit einer durch die Standardprozedur erhaltenen Probe^[11]).

Die saure Zersetzung von (1a)^[11] ähnelt der säurekatalysierten Desoxymercurierung von 2-Hydroxyalkylquecksilber(II)-Derivaten^[12], während die Solvolyse von (1b) und (1c) an die neutrale Solvolyse von 2-Acetoxyäthylquecksilberjodid erinnert^[13]. Bei den Reaktionen der Hg-Verbindungen hat man seit langem einen π -Komplex von Hg^{II} mit Alkenen (Mercurinium-Ion)^[12] als Zwischenstufe angenommen; die Rolle und die Natur dieser Spezies sind aber noch unklar^[14,4c]. (3a) entspricht einem solchen symmetrischen Mercurinium-Ion. Bei unserem System ist allerdings die Äthylenabspaltung aus (3) langsamer als sein Abspalten durch das Lösungsmittel, während bei der Desoxymercurierung das kinetische Verhältnis umgekehrt ist.

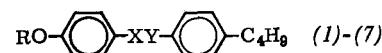
Eingegangen am 8. September 1970 [Z 298]

Flüssig-kristalline Phasen mit besonders niedrigem Erstarrungspunkt

Von Hans Kelker, Bruno Scheurle, Rolf Hatz und Werner Bartsch [*]

In Fortsetzung früherer Arbeiten^[1,2] zur Synthese niedrig schmelzender nematogener Substanzen wie (1) und (2) stellten wir neue Azo- und Azoxyverbindungen her (s. Tabelle).

Wir wählten Azoverbindungen, um Substanzen mit niedrigem Schmelzpunkt und ohne mittelständigen Dipol für optische und elektro-optische Versuche zu erhalten, und Azoxyverbindungen, um solche mit relativ hohem permanentem Moment verfügbar zu haben. Die in der Tabelle



Verb.	R	XY	Fp (°C)	Klärpunkt (°C), fl.-krist. Verhalten
(1)	CH ₃	CH=N	22	47–48 (nemat.) [a] [2]
(2)	C ₂ H ₅	CH=N	37	80 (nemat.) [2]
(3)	CH ₃	N=N	32	42 (nemat.)
(4)	C ₂ H ₅	N=N	48	81 (nemat.)
(5)	CH ₃	N(O)=N	43	71 (nemat.) [b]
(6)	CH ₃	N=N(O)	41	69 (nemat.) [b]
(7)	H	N=N	82	— (isotrop)

[a] Dieser Wert gilt für extrem gereinigtes (1), z.B. durch Elektrodialyse [3]. Der in [2] angegebene Wert ist zu korrigieren.

[b] Die Schmelz- und Klärpunkte von (5) und (6) wurden mit chromatographisch isolierten Substanzen (je ca. 30 mg) erhalten. Da der Mischklärpunkt dieser Fraktionen zu 69–70 °C ermittelt wurde, das reine Isomerengemisch vor der Trennung jedoch einen höheren Klärpunkt (75–76 °C) zeigte, ist anzunehmen, daß auch die Klärpunkte der reinen Komponenten bei Aufarbeitung großer Substanzmengen den Wert von 75–76 °C erreichen.

aufgeführten neuen Azo- und Azoxyverbindungen (3), (4), (5) und (6) bilden nematische Phasen.

Die Verbindungen (3) und (4) wurden durch Kuppeln von diaziertem *p*-n-Butylanilin mit Phenol hergestellt, wobei zunächst (7) entsteht, das entweder mit Diazomethan oder — besser — mit Dimethylsulfat zum Methyläther (3) oder mit Äthyljodid/Na-Äthanolat zum Äthyläther (4) umgesetzt wird. Die Reaktion mit Dimethylsulfat lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther sehr reines (3).

Die Verbindungen (5) und (6) erhielten wir nach bekannter Methode^[4] durch Oxidation von (3) mit 30-proz. Wasserstoffperoxid in Essigsäure, wobei ein Isomerengemisch ($F_p = 19^\circ\text{C}$, Klärpunkt = 75–76°C) entsteht, das chromatographisch getrennt werden kann^[**].

Bei den IR-Spektren der Substanzen (1), (3), (5) und (6) ist bemerkenswert, daß einachsiger aufgerichtete Schichten deutlich ausgeprägten Dichroismus erkennen lassen. So ist zum Beispiel bei (3)^{*} für die Wellenzahlen 1292 und 1178 cm^{-1} der 'Extinktionskoeffizient ϵ (isotrop)' wesentlich höher als der der einachsiger aufgerichteten Phase ϵ_{\perp} . Bei 1100 cm^{-1} verhalten sich die ϵ -Werte umgekehrt, d.h. $\epsilon_{\perp} > \epsilon$ (isotrop). Ähnliche Effekte treten bei den anderen Substanzen auf. Die Untersuchungen dieses Anisotropieeffektes sind noch nicht abgeschlossen.

Die Lage des O-Atoms in (5) und (6) wurde massenspektrometrisch ermittelt. Während im Oxidationsgemisch die Bruchstückmassen 137 ($\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}^+$) und 163 ($\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}^+$) im Verhältnis von etwa 3:1 auftreten, zeigte die an Kieselgel stärker adsorbierte (mit Methylenchlorid später eluierte) Komponente [(5)] die Masse 137, nicht dagegen $M = 163$, das andere Isomere [(6)] die Masse 163, während $M = 137$ fehlte. Daß es sich in beiden Fällen um die *trans*-Verbindung handelt, geht daraus hervor, daß beide Isomere für sich allein eine nematische Phase bilden. Das Verhältnis der bei der Oxidation entstehenden Isomeren beträgt ca. 60% (5) und 40% (6).

Eingegangen am 15. Oktober 1970 [Z 300]

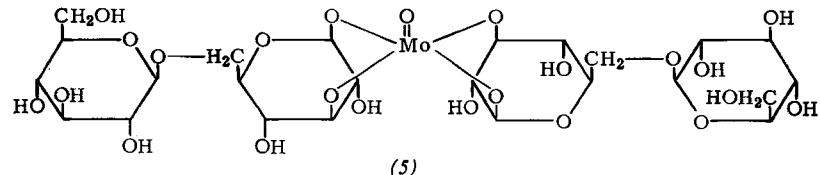
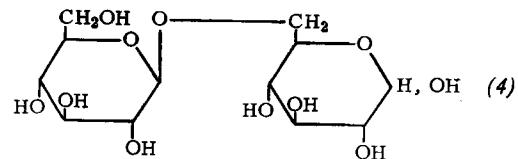
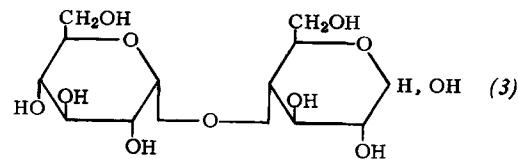
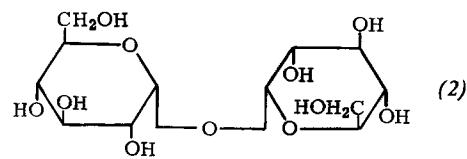
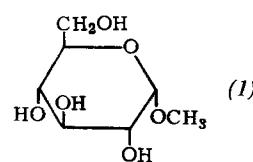
[*] Dr. H. Kelker, Dr. B. Scheurle, Dr. R. Hatz und
Dr. W. Bartsch
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80

[**] Eine gute Trennung wurde auf der DC-Platte SIF (Riedel-de Haen) nach vorheriger zweistündiger Aktivierung der Platte bei 150°C oder — besser — in einer Säule unter folgenden Bedingungen erhalten: 25 cm V4A-Rohr, Ø: 9 mm; stationäre

Bestimmung der Verknüpfungsstellen in Disacchariden durch Messung des Circular dichroismus^[**]

Von Wolfgang Voelter, Gisela Kuhfittig und Ernst Bayer^[*]

Bei Strukturaufklärungen von natürlich vorkommenden Disacchariden muß am häufigsten zwischen 6-O-Pyranosyl- und 4-O-Pyranosyl-Zuckern unterschieden werden [z.B. (4) bzw. (3)]. Nach klassischen Methoden ist dies mit großem experimentellem Aufwand verbunden; nach unserer neuen Methode kann diese Information rasch und einfach erhalten werden. Die Circular dichroismus-Spektren (CD-Spektren) der Molybdatkomplexe von Monosacchariden konnten mit der Konfiguration an C-1 bis C-3 des Pyranoseringes in Korrelation gebracht werden^[1–3]. Die Ergebnisse der CD-Untersuchungen an Disaccharid-Molybdat-Komplexen möchten wir wie folgt zusammenfassen:



a) Wie Methylglykoside^[1–3], z.B. Methyl- α -D-glucopyranosid (1), reagieren nicht reduzierende Disaccharide, z.B. α,α -Trehalose (2), nicht mit Molybdat; molybdat-haltige Lösungen dieser Zucker weisen bei Wellenlängen $> 200 \text{ nm}$ daher keine Cotton-Effekte auf. Die Zuckerkomplexe des Trehalosetyps beweisen erneut, daß unter den angegebenen Bedingungen nur Kohlenhydrate mit freier glykosidischer Hydroxygruppe Molybdatkomplexe ergeben.

b) Auch 2-, 3- und 4-O-Pyranosyl-Zucker, z.B. Maltose (3), bilden keine Molybdatkomplexe. Da bei 4-O-Pyranosylpyranosen die drei zur Komplexbildung mit Molybdat notwendigen Hydroxygruppen an C-1 bis C-3 des Pyranoserestes vorhanden sind, muß hier die Reaktion aus sterischen oder energetischen Gründen behindert sein^[4].

c) Molybdat-haltige wässrige Lösungen von 6-O-Pyranosylpyranosen, z.B. Gentiobiose (4), zeigen dagegen oberhalb

Phase: Kieselgel Camag D-O, Windsichterfraktion 5–10 μm , bei 150°C getrocknet und trocken in die Säule gefüllt; Elutionsmittel: Methylenchlorid, über aktivem Kieselgel getrocknet; mittels Vorsäule nachgetrocknet; Gerät: Siemens Chromatograph S 200 mit PM-IV-UV-Detektor bei 350 nm; Eingangsdruck: 9 at, Strömung: 2 ml/min. Die relative Retention betrug 1.4 bei vollständiger Trennung der beiden Komponenten.

[1] H. Kelker u. B. Scheurle, J. Physique (Suppl. Colloque C 4) 30, C 4 104 (1969).

[2] H. Kelker u. B. Scheurle, Angew. Chem. 81, 903 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 884 (1969).

[3] R. Tobazeon et al., Vortrag 7, Liquid Crystals Conference, Berlin 1970; J. Borel et al., ibid. Vortrag S 18.

[4] Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1965, Bd. 10/3, S. 762.