

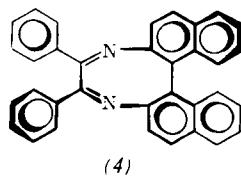
- [7] W. Metzger u. H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 527, 1 (1937).
 [8] A. R. Katritzky, M. R. Nesbit u. E. Höft, Tetrahedron Lett. 1968, 2028; 1967, 3041.
 [9] D. R. Kearns, Chem. Rev. 71, 395 (1971).
 [10] H. W. Whitlock u. R. Hanauer, J. Org. Chem. 33, 2169 (1968).
 [11] H. Fischer u. H. Orth: Die Chemie des Pyrrols. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934, Bd. I, S. 57.
 [12] Siehe [11], dort S. 158.
 [13] Colortran Wolfram-Halogen-Quarzlampe, Berkey-Colortran Inc., 120 V, 1000 W Nr. B-5-32, mit 50 V betrieben.
 [14] S. T. Reid, Advan. Heterocycl. Chem. 11, (1970); K. Gollnick u. G. O. Schenck in J. Hamer: 1,4-Cycloaddition Reactions. Academic Press, New York 1967, S. 255.
 [15] C. S. Foote, M. T. Wuesthoff, S. Wexler, I. G. Burstain, R. Denny, G. O. Schenck u. K.-H. Schulte-Elte, Tetrahedron 23, 2583 (1967).
 [16] Direkte Belichtung von 2,5-Dimethylfuran-endo-peroxid in Methanol ergab 5-Methoxy-5-methylfuran-2-on; C. S. Foote u. H. Kane, unveröffentlicht.
 [17] R. Hiatt, Intra-Sci. Chem. Rep. 5, 163 (1971).

Infrarot-Rotationsdispersion (IRD)^[**]

Von Bernhard Schrader und E. H. Korte^[1]

Nach der Theorie der Rotationsdispersion^[1] ist zu erwarten, daß im Infrarot-Bereich Anomalien der optischen Drehung durch Molekülschwingungen auftreten können. Die Amplitude der Anomalien ist umgekehrt proportional der Masse der an dem Übergang beteiligten Teilchen. Man kann daher für Molekülschwingungen nur Effekte erwarten, die ungefähr um vier Größenordnungen kleiner sind als bei elektronischen Übergängen. Außerdem haben die verfügbaren Elemente eines IR-Spektral-Polarimeters (Nernststift, Polarisator, Thermoelement) ungünstigere Eigenschaften als die entsprechenden Elemente eines UV-Geräts. Die Suche nach Anomalien im IR war so bisher ohne Erfolg geblieben^[2].

Frühere Messungen der Rotationsdispersion von Molekülen erfaßten nur das nahe Infrarot bis hinunter zu 2500 cm^{-1} . Im Bereich der Gerüstschwingungen sind jedoch die größten und aussagekräftigsten Effekte zu erwarten. Unsere Untersuchungen in diesem Spektralbereich mit einem Einstrahl-Spektralpolarimeter^[3] mit einer Empfindlichkeit von 0.01° (bei 1000 cm^{-1} , 2 cm^{-1} Spaltbreite und 60% Absorption) an beiden Antipoden von Carvon (1), α -Pinen (2), Phenyläthylamin (3) und



2,3-Diphenyl-dinaphtho[2,1-e;1,2-g]-[1,4]-diazocin^[4] (4) zeigten jedoch außer der normalen Abnahme des Drehwertes mit der Wellenzahl keine meßbaren Anomalien.

[*] Prof. Dr. B. Schrader
 Abteilung für Theoretische Organische Chemie der Universität
 46 Dortmund, Postfach 500

Dipl.-Phys. E. H. Korte
 Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
 46 Dortmund, Postfach 778

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Fräulein Dr. E. Steigner, Frankfurt, für Beiträge.

Hingegen treten Anomalien auf, wenn man die Moleküle (1)–(4) in einem nematischen flüssigen Kristall löst. Diese optisch inaktive Mesophase wird durch Zugabe geringer Mengen chiraler Moleküle in die optisch aktive cholesterische Phase umgewandelt^[5]. Wir haben gefunden, daß eine Lösung von 2 Mol-% d-Carvon in Licrystal[®] (5) (eutektisches Gemisch der isomeren N-Oxide des *p*-Methoxy-*p*'-n-butylazobenzols) in einer Schichtdicke von 13 μm zwischen NaCl-Fenstern den in Abbildung 1a gezeigten Verlauf der Rotationsdispersion mit Anomalien der unerwartet großen Amplitude von ca. 7000 grad/mm ergibt. Eine entsprechende Kurve umgekehrter Polarität wird durch eine Lösung von l-Carvon verursacht. Lösungen von (2), (3) sowie (4)

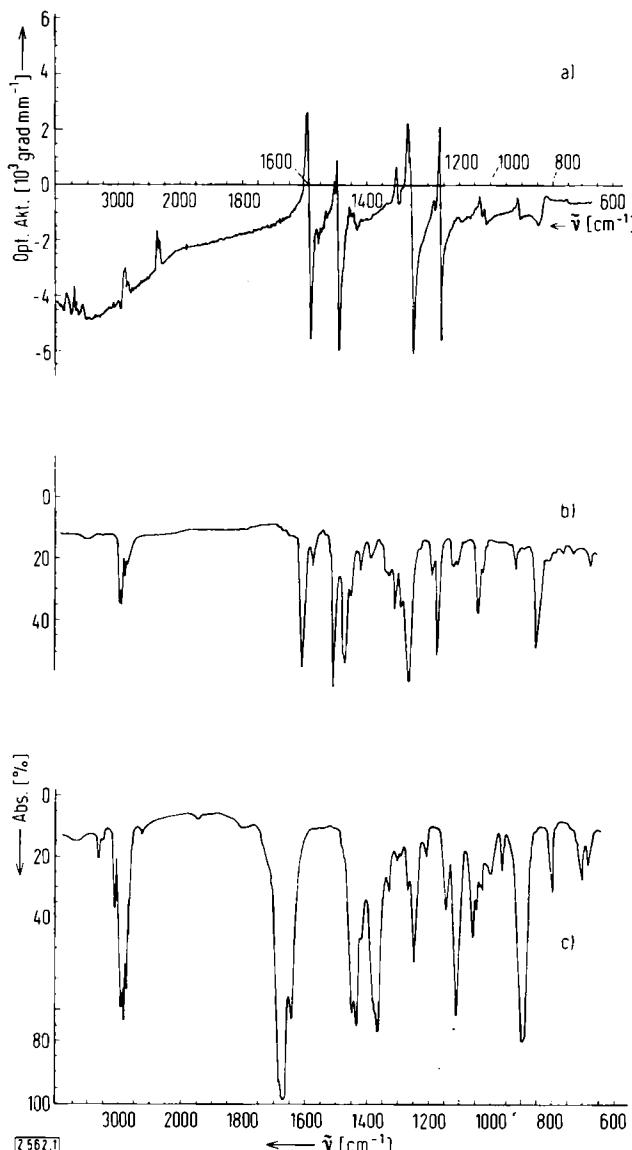


Abb. 1. a) IRD-Kurve von 2 Mol-% d-Carvon (1) in Licrystal[®] (5), Schichtdicke 13 μm , NaCl-Fenster; b) IR-Absorptionsspektrum zu a); c) IR-Absorptionsspektrum von d-Carvon (1), Schichtdicke 50 μm .

in (5) zeigen Kurven mit Anomalien bei gleichen Frequenzen, jedoch von unterschiedlicher Größe und Gestalt. Lösungen von (1)–(4) in einem Gemisch von *N*-(*p*-Methoxybenzyliden)- und *N*-(*p*-Äthoxybenzyliden)-*p*-n-

butylanilin (6) liefern ähnliche Kurven. Die Frequenzen, bei denen man Anomalien der Drehung beobachtet, stimmen mit IR-Absorptionsbanden der *Wirtsmoleküle* – (5) oder (6) – überein, Schwingungen der *Gastmoleküle* – (1) bis (4) – hingegen zeigen sich nicht in Anomalien der Dispersionskurve (vgl. Abb. 1).

Wir vermuten, daß die sterische Form der chiralen Moleküle die Ganghöhe der cholesterischen Phase bestimmt. Anomalien der Rotationsdispersion sind dabei zu erwarten, wenn die effektive Wellenlänge in der cholesterischen Phase λ_{eff} (Vakuum-Wellenlänge λ_{opt} dividiert durch Brechungsindex n) gleich deren Ganghöhe ist. Das Auftreten mehrerer Anomalien in der IRD-Kurve läßt sich dadurch erklären, daß $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{opt}}/n$ für verschiedene λ_{opt} gleich der Ganghöhe ist, da n sich in Absorptionsbanden stark ändert.

Es wird geprüft, wie weit durch diesen neuen Effekt Vorzeichen und Grad der Helicität von Molekülen bestimmt werden kann.

Eingegangen am 29. November 1971 [Z 562]

- [1] L. Rosenfeld, Z. Physik 52, 161 (1928); W. Kuhn u. K. Freudenberg: Drehung der Polarisationsebene des Lichts. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1932; E. U. Condon, Rev. Mod. Phys. 9, 432 (1937).
 [2] T. M. Lowry u. C. P. Snow, Proc. Roy. Soc. (London) A 127, 271 (1930); H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. 19, 438 (1951); L. R. Ingersoll, Phys. Rev. 9, 257 (1917); H. J. Hediger u. Hs. H. Günthard, Helv. Chim. Acta 37, 1125 (1954); H. R. Wyss u. Hs. H. Günthard, J. Opt. Soc. 56, 888 (1966).
 [3] E. H. Korte u. B. Schrader, noch unveröffentlicht.
 [4] R. Kuhn u. P. Goldfinger, Liebigs Ann. Chem. 470, 183 (1929).
 [5] G. Friedel, Ann. Phys. (Paris) 18, 273 (1922); A. D. Buckingham, G. P. Caesar u. M. B. Dunn, Chem. Phys. Lett. 3, 540 (1969); H. Stegemeyer u. K. J. Mainusch, ibid. 6, 5 (1970); H. Stegemeyer, K. J. Mainusch u. E. Steigner, ibid. 8, 425 (1971).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsch-Dänisches Symposium über Organische Chemie

Die Universitäten Aarhus, Hamburg, Kiel, Kopenhagen und Odense veranstalteten am 4. und 5. September 1971 in Odense (Dänemark) ein Deutsch-Dänisches Symposium über Organische Chemie.

Aus den Vorträgen:

Strukturchemische Untersuchungen von Inhaltsstoffen aus Umbelliferen^[*]

Von Bent Eichstedt Nielsen^[†]

Cumarine, Alkine sowie Mono- und Sesquiterpenoide sind Beispiele für sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe, die häufig in Umbelliferen vorkommen.

Unter den Umbelliferen-Cumarinen befinden sich zahlreiche optisch aktive Verbindungen. Die Chiralitätszentren treten meistens in den isoprenoiden Seitenketten auf, die entweder direkt oder über Ätherbindungen mit dem aromatischen Gerüst verknüpft sind. Außerdem können isoprenoide C₅-Seitenketten in ein kondensiertes heterocyclisches Ringsystem eingebaut sein wie z.B. in den Dihydrofuro- und den Dihydropyranocumarinen. Solche Seitenketten und Ringsysteme findet man auch bei einer Reihe anderer natürlich vorkommender Verbindungen, z.B. Chromonen, Isoflavonen und Chinolin-Alkaloiden. Die Kenntnis der Stereochemie der optisch aktiven Cumarine ist u.a. für das Studium ihrer Biosynthese von Interesse.

Für die stereochemischen Untersuchungen an Cumarinen sind chemische Korrelationen herangezogen worden. Entweder wurden optisch aktive Abbauprodukte isoliert.

[*] Lektor Dr. B. Eichstedt Nielsen
 Organisk-kemisk laboratorium Danmarks farmaceutiske Højskole
 Universitetsparken 2
 DK-2100 København Ø (Dänemark)

[**] Die experimentelle Arbeit wurde von E. Lemmich, J. Lemmich, P. K. Larsen, B. E. Nielsen und P. A. Pedersen ausgeführt.

deren Konfiguration durch Synthese und Vergleich mit Verbindungen bekannter Konfiguration bestimmt wurde, oder es wurden stereospezifische Synthesen durchgeführt.

Eine Anzahl von Dihydrofuro- und Dihydropyranocumarinen enthalten im Grundgerüst zwei chirale Zentren. Das eine Zentrum ist ein Benzylkohlenstoffatom, das andere ist ein Kohlenstoffatom, das entweder eine Hydroxy- oder eine Acyloxygruppe trägt. Nach Entfernung der substituierten Benzylgruppe durch Hydrogenolyse läßt sich das Produkt mit entsprechenden Verbindungen vergleichen, die nur ein Chiralitätszentrum enthalten (dessen Konfiguration durch Abbaureaktionen bestimmt worden ist). Danach ist bei den Verbindungen mit zwei Chiralitätszentren nur noch eine Bestimmung der relativen Konfiguration erforderlich. Diese gelingt z.B. durch spektroskopische Untersuchungen an synthetischen Epimeren oder durch Beobachtung der Thermostabilität und der Reaktivität gegenüber Mineralsäuren.

Aus unseren Arbeiten mit Acetylenverbindungen und Terpenoiden seien die Konfigurationsbestimmung des natürlich vorkommenden Alkins Falcarinol sowie die Isolierung und Strukturaufklärung einiger Monoterpenester mit Cyclohexadienskelett erwähnt.

Katalyse durch Phthalocyanin-Komplexe

Von Heinz Kropf^[†]

Die Phthalocyanin-(Pc-)Komplexe von Cu, Zn, Pd, Pt, Ag, Hg, Ni, Fe, Co, Mn katalysieren den Initialschritt der Autoxidation von Benzolkohlenwasserstoffen, d.h. den Kettenstart in Abwesenheit von Hydroperoxid, durch Reaktion eines Metall-Pc—O₂-Komplexes mit dem Koh-

[*] Prof. Dr. H. Kropf
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
 2 Hamburg 13, Papendamm 6