

Zur Deutung der Fluoreszenzunfähigkeit von (3) [vgl. (2), (4)] wird angenommen, daß der Übergang des elektronisch angeregten Diens (3) in das kurzlebige Zwischenprodukt (5) wegen vergleichsweise geringfügiger geometrischer Änderung (Molekülmodelle; vgl.^[11]) nahezu quantitativ verläuft (chemische Fluoreszenzlöschung). Anschließend sollte – vor allem wegen des ziemlich großen Abstandes der radikalischen Zentren in (5) – eine höhere Wahrscheinlichkeit für die Dreiringspaltung zu (3) als für die Vierringbildung zu (6) bestehen. Es überrascht daher nicht, daß kristallines (3) (rein oder in KBr, $\lambda > 270$ nm) kein (6) bildet, sondern polymerisiert und bei -190°C (Methylcyclohexan/n-Pentan-Glas, 250 bis 292 nm) photostabil ist (keine Phosphoreszenz), während die lichtinduzierte Rückreaktion [(6) \rightarrow (3), 250 nm] bei -190°C sehr schnell und weitgehend einheitlich abläuft.

Zur weiteren Sicherung dieser Deutung, wonach die Vierringbildung aus (5) durch eine geometrisch bedingte Aktivierungsbarriere behindert wird, dient die Umwandlung (7) \rightleftharpoons (9)^[8]. Die Bildung von (8) sollte aus geometrischen Gründen (Molekülmodell) schwieriger sein als die von (5). Andererseits erscheint die abschließende Vierringbildung zu (9) günstiger als die zu (6). Tatsächlich konkurriert bei der Belichtung von (7) eine intensive Fluoreszenz des Stilbenchromophors (313 nm, Cyclohexan, $\lambda_{\text{kor. max}} = 390$ nm, $\Phi_{\text{F}} = 0.012$). Dennoch bildet sich (9) mit deutlich höherer Quantenausbeute als (6): $\Phi_{(7) \rightarrow (9)} = 0.16$ bis 0.17 (CH_3CN oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, N_2 oder O_2 , 20°C , 313 oder 334 nm; isosbestische Punkte in CH_3CN bei 243 und 248 nm). Wiederum läßt sich die jetzt auch im kristallinen Zustand durchführbare intramolekulare Cycloaddition bei -190°C (Äther/Alkohol-Glas) einfrieren.

Die Photoreversion (9) \rightarrow (7) bei der Belichtung mit $\lambda = 250$ nm verläuft mit einer Anfangsquantenausbeute

$\Phi \leq 0.2$ (CH_3CN , N_2 , 20°C). Sie ist, wie die analoge Reaktion von (6), erst nach Bildung merklicher Mengen an Nebenprodukten von Lumineszenz begleitet und wird bei -190°C einheitlicher. Es ist denkbar, daß bei der Anregung von (6) und (9) neben (5) bzw. (8) weitere Photowischenprodukte auftreten.

Die experimentellen Daten erfordern weder das Postulat eines Triplettmechanismus noch eines photochemischen Übergangszustands mit unterschiedlich weit fortgeschrittener Bindungsbildung an vier Zentren.

Eingegangen am 6. Juni 1972 [Z 662b]

[1] G. Kaupp, *Angew. Chem.* 84, 718 (1972), dort [1]; *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, Heft 8 (1972).

[2] Einige meist sensibilisierte Reaktionen dieses Typs sind bekannt: S. Moon u. C. R. Ganz, *Tetrahedron Lett.* 1968, 6275; vgl. J. R. Scheffer u. M. L. Lungle, *ibid.* 1969, 845; R. Criegee u. R. Askani, *Angew. Chem.* 80, 531 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 537 (1968); M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 4236 (1967). Auch 1,3,6-Triene können entsprechend reagieren: W. R. Roth u. B. Peltzer, *Angew. Chem.* 76, 378 (1964); *Liebigs Ann. Chem.* 685, 56 (1965); W. Eberbach u. H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* 50, 2490 (1967); G. Kaupp u. H. Prinzbach, *Liebigs Ann. Chem.* 725, 52 (1969).

[3] G. Kaupp, Vortrag am 26. November 1971 in Mulhouse, Société Chimique de France.

[4] W. Treibs u. S. Hauptmann, *Liebigs Ann. Chem.* 622, 74 (1958).

[5] K. Krieger, Zulassungsarbeit zur Wissenschaftlichen Prüfung für das Lehramt an Höheren Schulen, Universität Freiburg, 1971.

[6] Alle Verbindungen wurden analytisch und spektroskopisch charakterisiert.

[7] S. Wawzonek, *J. Amer. Chem. Soc.* 65, 839 (1943).

[8] P. J. Collin u. W. H. F. Sasse, *Aust. J. Chem.* 24, 2325 (1971); dort weitere Literaturangaben; Herrn Sasse danken wir für Proben von (7) und (9).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Optische Eigenschaften cholesterischer, kristalliner Flüssigkeiten

Von Horst Stegemeyer^[*]

Nematische und cholesterische Flüssigkeiten sind in ihrer Struktur weitgehend ähnlich: Sie weisen die allen kristallinen Flüssigkeiten eigene Parallelität der Moleküllängsachsen auf; die Molekülschwerpunkte sind statistisch verteilt. Cholesterische Phasen, die nur von optisch aktiven, formanisotropen Molekülen gebildet werden, haben zusätzlich eine Helixstruktur hinsichtlich der Anordnung der Moleküllängsachsen zu einer Vorzugsachse, woraus auffällige optische Eigenschaften resultieren: eine optische Rotationsdispersion (ORD) von extrem hoher Amplitude, Selektivreflexion von Licht in einem engen Spektralbereich und ein Zirkulardichroismus (CD) von nahezu 100%.

Da chirale Zentren in den Einzelmolekülen für die Bildung der Helixstruktur verantwortlich sind, war zu erwarten,

daß chirale Moleküle, die selbst keine kristallinen Flüssigkeiten bilden, in nematischen Phasen eine helixartige Überstruktur induzieren. Eine solche Phasenumwandlung nematisch \rightarrow cholesterisch wurde in verschiedenen Systemen nachgewiesen, wobei die Chiralität der zugesetzten nicht-mesomorphen Moleküle sowohl durch asymmetrische Kohlenstoffatome als auch durch eine Dissymmetrie des gesamten Molekülgerüsts bewirkt werden kann^[1]. Die Größe der induzierten optischen Aktivität hängt von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen gelösten Molekülen und Lösungsmittelmolekülen ab. Die Lage der induzierten CD-Banden ist wie bei „normalen“ cholesterischen Phasen stark von der Temperatur abhängig. Die Konzentrationsabhängigkeit der ORD-Amplitude ergibt ein Maximum bei ca. 2 mol-%. Die Abnahme des Effekts mit zunehmender Konzentration ist qualitativ wie folgt zu erklären: Da die optisch aktiven Moleküle keine starke Anisotropie aufweisen, stören sie die Parallelstellung der stäbchenförmigen Lösungsmittelmoleküle, so daß schließlich die Längsachsen statistisch im Raum verteilt sind, wodurch die Grundbedingung für das Auftreten einer Helixstruktur entfällt. – Die induzierte optische Drehung ist etwa um den Faktor 10^3 größer als die Molekularrotation der gelösten

[*] Prof. Dr. H. Stegemeyer
Stranski-Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

nicht-mesomorphen Moleküle in isotroper Lösung. Sofern die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen und dem nematischen Lösungsmittel ausreicht, kann der Effekt zum Nachweis geringer Mengen optisch aktiver Moleküle dienen.

Löst man achirale Moleküle in cholesterischen kristallinen Flüssigkeiten, so wird innerhalb ihrer Absorptionsbanden ein Cotton-Effekt induziert, der sich der anomalen Rotationsdispersion der cholesterischen Phase überlagert und das gleiche Vorzeichen wie diese hat. Der CD ist kleiner als der der cholesterischen Phase (<10%). Oberhalb des Klärpunktes verschwindet der Effekt. Da ferner die molaren Amplituden der ORD-Kurven extrem groß sind, ist

eine chirale Verzerrung des Chromophors durch Solvation auszuschließen. Die Helixstruktur der Lösungsmittelmoleküle wird vielmehr auf die räumliche Verteilung der Vorzugsachsen der gelösten Moleküle übertragen, so daß die einfallende Lichtwelle ein chirales System gekoppelter Chromophore „sieht“^[2].

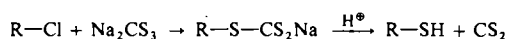
[GDCh-Ortsverband Münster, am 27. März 1972] [VB 342]

[1] H. Stegemeyer u. K.-J. Mainusch, *Naturwissenschaften* 58, 599 (1971).

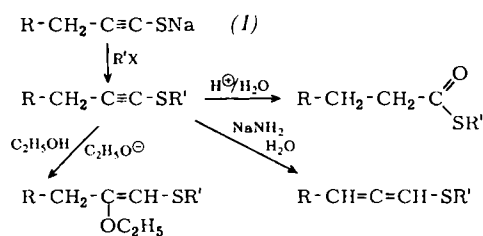
[2] K.-J. Mainusch u. H. Stegemeyer, *Z. Phys. Chem. N. F.* 77, 210 (1972).

RUNDSCHAU

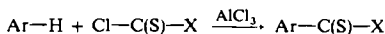
Neuere Entwicklungen in der synthetischen organischen Schwefelchemie behandelt in einer Übersicht L. Field, wobei über 50 Klassen von S-Verbindungen besprochen und Herstellungsvorschriften angegeben werden. Primäre Alkanthiole sind nach folgender Reaktion zugänglich:



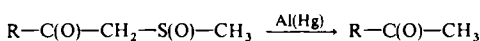
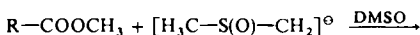
Die unbekannten Alkinthiole sind als Thiolate (1) faßbar und mit Elektrophilen und Nucleophilen umsetzbar:



Thiobenzoessäureester und -amide lassen sich nach:



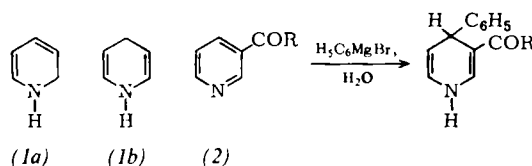
herstellen. Neben Synthesen für Thiokohlensäurederivate, Mercaptale und Mercaptole, Disulfide und Polysulfide, Sulfensäurederivate, Sulfide, Thiale und Thiole wird ausführlich auf Dimethylsulfoxid als Solvens und Oxidans, auf das Dimsyl-Anion (2), eingegangen:



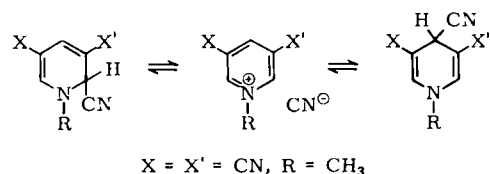
Weitere Abschnitte sind Sulfoniumverbindungen, Sulfinsäuren, Sulfonen, Sulfenen, Sulfonsäuren und Derivaten der schwefligen Säure und Schwefelsäure gewidmet. [Some Recent Developments in Synthetic Organic Sulfur Chemistry. *Synthesis* 1972, 101-133; 213 Zitate]

[Rd 509 -M]

Die Chemie der Dihydropyridine (ohne Pyridinmethene, Ketodihydropyridine, Pyridonimine, Benzodihydropyridine, Chinolizidine) (1) – wichtige Zwischenstufen von Pyridinsynthesen und -reaktionen sowie biologisch sehr bedeutsam – fassen in einer ausführlichen Übersicht U. Eisner und J. Kuthan zusammen. Weitaus die meisten (1) haben die 1,2- oder 1,4-Dihydrostruktur (1a) bzw.



(1b). Für die Synthese aus Pyridinen oder Pyridiniumsalzen kommen u.a. Reduktion mit NaBH₄, Addition von Organometall-Verbindungen, z.B. an (2), Dithionit-reduktion oder Addition von Cyanid in Betracht. Behandlung von Pyridinen oder Pyridiniumsalzen mit Metallen bewirkt Übertragung eines Elektrons in das niedrigste nichtbesetzte MO unter Bildung eines Radikals, das dimerisiert oder weiter reduziert wird. Die Silylierung von Pyridin in Gegenwart von Pd liefert Gemische vom Typ (1a) und (1b). Synthese nach Hantzsch und verwandte Kondensationen machen zahlreiche (1) zugänglich. Ihre hervorstechendste Eigenschaft ist die Oxidation zu Pyridi-



nen. Die Reduktion führt zu Tetrahydro- und Hexahydroderivaten. Während nucleophile Additionen an (1) und protonierte (1) sowie Cycloadditionen und Ringöffnungsreaktionen gut untersucht sind, kennt man nur wenige Beispiele über die Isomerisierung. Lückenhaft ist auch noch die Photochemie von (1). [The Chemistry of Dihydropyridines. *Chem. Rev.* 72, 1-42 (1972); 611 Zitate]

[Rd 510 -M]