

seits wird die Resistenz der Bindung C(η -aren)—P gegen solvolysische Spaltung erhöht, wenn bdpc $^+$ die Rolle des Chelatliganden an M(CO) $_4$ einnimmt.

Reaktion (2) kann über die Änderung der ESR-Hyperfeinstruktur – Übergang von 10 zu 12 äquivalenten Protonen mit veränderter Kopplungskonstante ($a^1H = 3.25$ G, bdpc $^+$ bzw. 3.46 G, $(C_6H_5)_2Cr^{0+}$) – bequem verfolgt werden. Die unterschiedliche Reaktivität von bdpc $^+$ und $[(bdpc)M(CO)]_4^+$ in Solvolysereaktionen der C(η -aren)—P-Bindung dürfte auf die bei $(bdpc)M(CO)_4$ erzwungene syn-Stellung der beiden C(η -aren)—P-Bindungen zurückzuführen sein. Während *endo*-Angriff von Solvens-Molekülen bei dieser Form offenbar unmöglich ist, erfordert ein *exo*-Angriff, daß das P-haltige Fragment in *endo*-Richtung austritt, was durch die zweite Gruppierung C(η -aren)—P($C_6H_5)_2$ erschwert wird.

Arbeitsvorschrift:

Die Umsetzungen sind mit trockenen, luftfreien Lösungsmitteln und unter Schutzgas (N_2) auszuführen. 600 mg (1.04 mmol) $[(C_6H_5)_2P-\eta-C_6H_5]_2Cr^0$ ^[2] und 317 mg (1.20 mmol) Mo(CO) $_6$ werden in 25 ml Diglyme unter mechanischer Rückführung absublimierenden Carbonylmetalls 2 h unter Rückfluß erhitzt ($170^\circ C$). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Ölumpenvakuum wird der Rückstand mit 75 ml eines siedenden Gemisches aus Methylcyclohexan und Tetrahydrofuran (2:1) extrahiert. Aus dem Extrakt kristallisiert rotbraunes $[(C_6H_5)_2P-\eta-C_6H_5]_2Cr^0Mo(CO)_4$, Ausbeute: 410 mg (51 %).

Analog – aber in, trotz verlängerter Reaktionsdauer (4 h), etwas niedrigerer Ausbeute – wird der entsprechende Cr- sowie W-Komplex erhalten.

Eingegangen am 26. Juli,
in veränderter Form am 16. August 1974 [Z 138]

[1] Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: Ch. Elschenbroich u. F. Stohler, Chimia 28, 730 (1974).

[2] Ch. Elschenbroich u. F. Stohler, J. Organometal. Chem. 67, C 51 (1974).

[3] W. Levason u. C. A. McAuliffe, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 14, 173 (1972).

[4] R. Poilblanc u. M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. Fr. 1962, 1301.

[5] J. A. Bowden u. R. Colton, Aust. J. Chem. 26, 43 (1973).

[6] R. P. Barinsky, Zh. Strukt. Khim. 1, 200 (1960).

[7] H. Binder u. Ch. Elschenbroich, Angew. Chem. 85, 665 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 659 (1973).

[8] F. T. Delbeke, E. G. Claeys, G. P. Van der Kelen u. Z. Eeckhaut, J. Organometal. Chem. 25, 213 (1970).

[9] Ch. Elschenbroich, J. Organometal. Chem. 22, 677 (1970).

Optische Aktivität orientierter Moleküle^[**]

Von Hans-Georg Kuball und Ties Karstens^[*]

Untersuchungen der Rotationsdispersion (ORD) sowie des Circulardichroismus (CD) isotoner Lösungen haben sich als wertvolle Methode zur Strukturaufklärung erwiesen. Da aus der Theorie^[11] der optischen Aktivität folgt, daß ORD und CD von der Strahlrichtung des Lichtes im Molekül abhängig sind, sollten Untersuchungen an orientierten Molekülen weitere Strukturinformationen liefern. Bisher konnte dieser Effekt nur in strömenden Medien oder in elektrischen Feldern

[*] Prof. Dr. H.-G. Kuball und Dr. T. Karstens

Fachbereich Chemie der Universität
675 Kaiserslautern, Postfach 3049

[**] Die optische Aktivität orientierter Moleküle, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

an orientierten hochpolymeren Molekülen^[2] nachgewiesen werden.

Kleinere Moleküle lassen sich mit diesen Verfahren nicht mehr hinreichend orientieren^[3, 4]. Einen sehr hohen Orientierungsgrad erhält man jedoch durch ihre Einlagerung in flüssige Kristalle – insbesondere in nematische Phasen – und deren Ausrichtung in elektrischen oder magnetischen Feldern. Eingelagerte optisch aktive Moleküle führen jedoch nematische Phasen in cholesterische Phasen^[5] über. Die optische Aktivität der Lösung wird dann im wesentlichen nur noch vom flüssigen Kristall, aber nicht mehr vom eingelagerten Molekül bestimmt^[3, 4] (induzierte optische Aktivität). Diese in der Lösung induzierte optische Aktivität kann aber durch eine weitere optisch aktive Komponente kompensiert werden. Dazu wird als Lösungsmittel eine Mischung aus zwei Verbindungen benutzt, die für sich allein cholesterische Phasen entgegengesetzter Helicität bilden. Bei einer bestimmten Temperatur (T_{nem}) verhält sich diese Mischung, die im allgemeinen eine cholesterische Phase bildet, wie eine nematische Phase^[6] (kompensierte nematische Phase). T_{nem} ist eine Funktion des Mischungsverhältnisses (hier Cholesterylchlorid und Cholesteryllaurat im Gewichtsverhältnis 1.8:1; $T_{nem} \approx 36^\circ C$, je nach Zusatz). Wird die optisch aktive Substanz gelöst, so geht die nematische Phase aufgrund der induzierten optischen Aktivität in eine cholesterische Phase über. Durch Veränderung der Tempe-

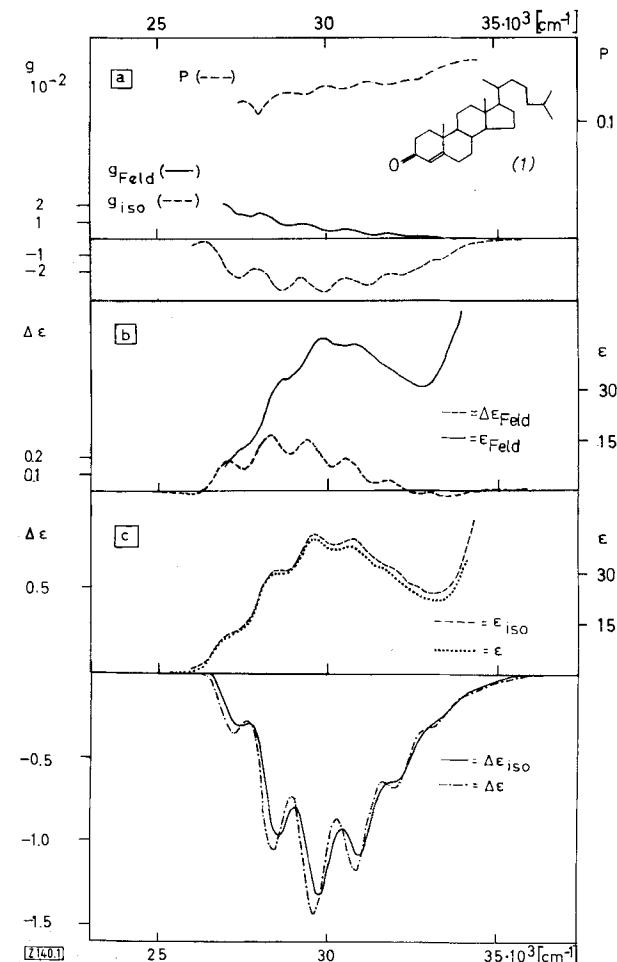


Abb. 1. 4-Cholesten-3-on (1), gelöst in Cholesterylchlorid-Cholesteryllaurat (vgl. Text). – a) Polarisationsgrad $P = (\epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}) / (\epsilon_{||} + \epsilon_{\perp})$; $\epsilon_{||}$ bzw. ϵ_{\perp} sind die molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten der Probe für Licht, das parallel bzw. senkrecht zur optischen Achse polarisiert ist. $g_{Feld} = \Delta\epsilon_{Feld}/\epsilon_{Feld}$ und $g_{iso} = \Delta\epsilon_{iso}/\epsilon_{iso}$ sind die Dissymmetriefaktoren. – b) Circulardichroismus $\Delta\epsilon_{Feld}$ und molarer dekadischer Absorptionskoeffizient $\epsilon_{Feld} = 1/3(\epsilon_{||} + 2\epsilon_{\perp})$, gemessen bei T_{nem} . – c) Circulardichroismus $\Delta\epsilon_{iso}$ bzw. $\Delta\epsilon$ und molarer dekadischer Absorptionskoeffizient ϵ_{iso} bzw. ϵ , gemessen in der Mischung im isotropen Zustand ($T = 80^\circ C$) bzw. in n-Heptan ($T = 20^\circ C$).

ratur auf T'_{nem} kann dieser Effekt kompensiert, d. h. die nematische Phase wieder hergestellt werden ($|T_{\text{nem}} - T'_{\text{nem}}| \approx 3-4^\circ\text{C}$). Nach dem Orientieren der Moleküle dieser nematischen Phase im elektrischen Feld (20–30 kV/cm) ist die optische Aktivität mit einem Lichtstrahl, der sich längs der optischen Achse^[7] fortpflanzt, meßbar.

Untersucht wurden die Steroide 4-Cholesten-3-on (1) und 3β-Acetoxy-5-cholesten-7-on (2) in der nematischen Phase (T'_{nem}) und bei einer Temperatur ($T = 80^\circ\text{C}$), bei der die Mischung isotrop ist (Abb. 1 und 2). Aus dem Polarisationsgrad $P=0$ (Abb. 1a, 2a) folgt, daß die Moleküle im flüssigen Kristall keine isotrope Verteilung aufweisen. Da P für (1) größer ist als für (2), muß entweder die Orientierung bei (1) größer als bei (2) sein, oder – was wahrscheinlicher ist – die Übergangsmomentrichtung schließt bei (1) einen kleineren Winkel mit der Orientierungsachse ein als bei (2). Die Orientierungsachse ist die lange Moleküllachse, da sich in diesem Fall die gelösten Moleküle in ähnlicher Weise in den flüssigen Kristallen einlagern wie die Moleküle des flüssigen Kristalls selbst.

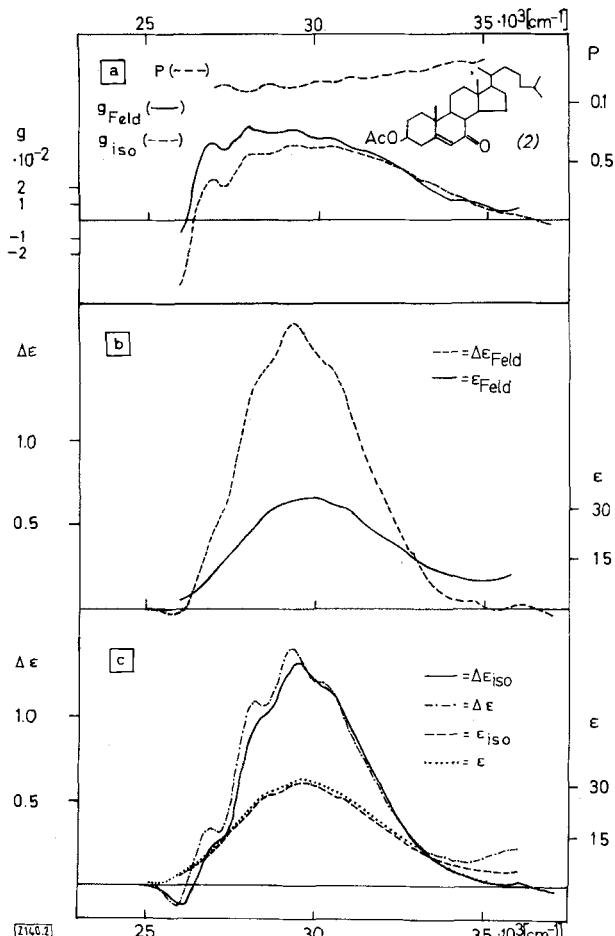


Abb. 2. 3β-Acetoxy-5-cholesten-7-on (2), gelöst in Cholesterylchlorid-Cholestyllaurat (vgl. Text sowie Legende zu Abb. 1).

Die $\Delta\epsilon$ - und ϵ -Spektren (Abb. 1c, 2c) in der isotropen Mischung und in n-Heptan ($T = 20^\circ\text{C}$) sind in allen Fällen praktisch gleich, d. h. die Mischung zeigt keine anomalen Lösungsmittelleffekte. Weiterhin zeigt das Absorptionsspektrum ϵ_{Feld} keine wesentliche Abweichung gegenüber dem Spektrum im isotropen Medium. Völlig anders dagegen verhält sich der Circulardichroismus der Lösung im Feld. Während bei (2) das CD-Signal nur vergrößert wird und in der Frequenzabhängigkeit gleich bleibt (Abb. 2b), ändert sich bei (1) das Vorzeichen des CD-Signals und die Frequenzabhängigkeit (Abb.

1b). Quantitativ zeigt sich dieser Effekt deutlich in den Dissymmetriefaktoren (Abb. 1a, 2a).

Die optische Aktivität von (1) und (2) wird im wesentlichen durch den Chromophor $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ bestimmt. Da diese Gruppierung in (1) und (2) jedoch näherungsweise spiegelsymmetrisch vorliegt^[8], unterscheidet sich der Circulardichroismus isotroper Lösungen im Vorzeichen. Sind diese Annahmen richtig, dann sollte die verschiedene Größe von $\Delta\epsilon_{\text{Feld}}$ bei (1) und (2) ihre Ursache in der unterschiedlichen Anordnung des Chromophors im Molekül haben. Bei der Messung im orientierten Zustand verläuft die Richtung des Lichtstrahls parallel zur langen Moleküllachse. Der Chromophor ist aber bezüglich der langen Moleküllachse in (1) und (2) verschieden angeordnet und wird daher vom Lichtstrahl unterschiedlich durchlaufen.

Die hier beschriebenen Ergebnisse deuten an, daß durch Messung der optischen Aktivität an orientierten Systemen nicht nur Aussagen über die absoluten Konfigurationen, sondern auch weitere Strukturinformationen, so z. B. die Anordnung des Chromophors zur Moleküllachse, erhalten werden können. Über die theoretische Auswertung sowie die Konsequenzen bei der Anwendung der Sektorenregel etc. wird später berichtet.

Eingegangen am 16. September 1974 [Z 140]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 601-57-0 / (2): 809-51-8.

[1] I. Tinoco, Jr. u. W. G. Hammerle, J. Phys. Chem. 60, 1619 (1956); N. Go, J. Chem. Phys. 43, 1275 (1965); J. Phys. Soc. Jap. 23, 88, 1094 (1967); Y. N. Chiu, J. Chem. Phys. 52, 1042 (1970); A. D. Buckingham u. M. B. Dunn, J. Chem. Soc. A 1971, 1988.

[2] I. Tinoco, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 81, 1540 (1959); R. Mandel u. G. Holzwarth, J. Chem. Phys. 57, 3469 (1972); Biopolymers 12, 655 (1973); zit. Lit.

[3] J. Kunz u. A. McLean, Nature 136, 795 (1935); J. Kunz u. A. Babcock, Phil. Mag. 23, 616 (1936); J. Kunz u. R. G. La Baw, Nature 140, 194 (1937).

[4] A. D. Buckingham, G. P. Caesar u. M. B. Dunn, Chem. Phys. Lett. 3, 540 (1969).

[5] E. Friedel, C. R. Acad. Sci. Paris 1923, 475; H. Stegemeier, K. J. Mainusch u. E. Steigner, Chem. Phys. Lett. 8, 425 (1971).

[6] J. M. Pochan u. P. F. Erhardt, Phys. Rev. Lett. 27, 790 (1971); E. Friedel, Ann. Phys. Paris 18, 273 (1922); H. Baessler u. M. M. Labes, J. Chem. Phys. 51, 1846 (1969); 52, 631 (1970); E. Sackmann, Chem. Phys. Lett. 3, 253 (1969); J. Amer. Chem. Soc. 90, 3569 (1968).

[7] Aufgrund der Orientierung mit einem elektrischen Feld hat die Phase eine Symmetriechse um die Feldrichtung (optische Achse des Systems). Eine Messung senkrecht zur optischen Achse ist im Augenblick noch nicht möglich, da der Lineardichroismus sehr groß ist. Beim Füllen der Küvetten ist sorgfältig darauf zu achten, daß kein zusätzlicher Lineardichroismus an den Küvettenfenstern entsteht.

[8] C. Djerassi, R. Riniker u. B. Riniker, J. Amer. Chem. Soc. 78, 6377 (1956); H. Ziffer u. C. H. Robinson, Tetrahedron 24, 5803 (1968).

Benzol als Dienophil bei der Diels-Alder-Reaktion^[1]

Von Wolfgang Jarre, Dieter Bieniek und Friedhelm Korte^[1]

Furan, Thiophen sowie Naphthalin verhalten sich gegenüber Hexachlorcyclopentadien als dienophile Komponente von Diels-Alder-Reaktionen^[2]. Eine derartige Reaktion des Benzols ist bisher nicht beschrieben worden.

Da der Verlauf der Diels-Alder-Reaktion durch Druck stark beeinflußt wird, haben wir versucht, Benzol, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol mit Hexachlorcyclopentadien bei 10 kbar (1 kbar = 987 atm) und 220–240°C umzusetzen (Reaktionszeit 20 h). Neben dem Käfig-Dimeren des Hexachlorcyclopentadiens, Dodecachlorpentacyclo[5.3.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{4,8}]decان^[3], erhielten wir so die Diels-Alder-Addukte (1), jeweils im Verhältnis 1:1.

[*] Dr. W. Jarre, Dr. D. Bieniek und Prof. Dr. F. Korte

Institut für Ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, München
5205 St. Augustin 1, Postfach 1260