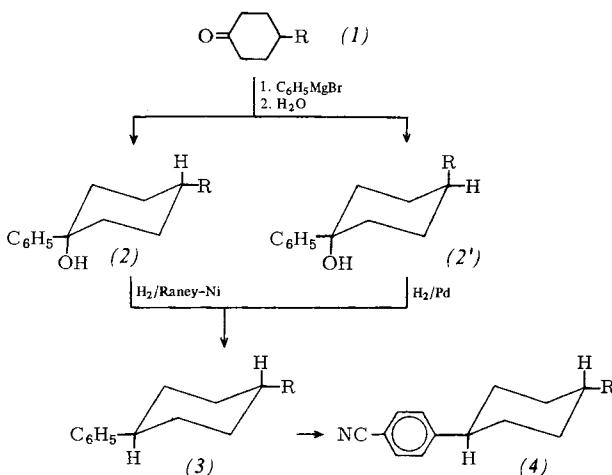


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Substituierte Phenylcyclohexane – eine neue Klasse flüssigkristalliner Verbindungen

Von Rudolf Eidenschink, Dietrich Erdmann, Joachim Krause und Ludwig Pohl^[*]

Wir haben gefunden, daß die 4-(trans-4-Alkylcyclohexyl)-benzonitrile (4) nematische Phasen haben, deren Klärpunkte höher liegen und deren Temperaturintervalle breiter sind als die der technisch bedeutenden 4'-Alkylbiphenyl-4-carbonitrile^[1]. Das bedeutet, daß der Einfluß einer sterisch bedingten Nahordnung auf die Stabilität nematischer Phasen^[2] weit größer sein muß als bisher angenommen wurde.



Die Verbindungen (4a) bis (4e) (Tabelle 1) erhält man wie folgt: Die bei der Umsetzung von 4-Alkylcyclohexanon (1) mit Phenylmagnesiumbromid in Diethylether in etwa gleichen Mengen gebildeten cis/trans-isomeren 4-Alkyl-1-phenyl-

cyclohexanole (2) und (2') werden an einer mit Kieselgel 60 (Merck) gefüllten Säule getrennt. Als Lösungsmittel dient Petrolether (Siedebereich 50 bis 70°C), der einen bis 15 Vol.-% steigenden Anteil an Diethylether enthält. Man hydriert (2) unter Retention mit Raney-Nickel in Ethanol und (2') unter Inversion mit Palladium-Aktivkohle (10 % Pd) in Ethanol. In das gemeinsame Produkt (3) wird auf bekannte Weise (Acetylierung nach Friedel-Crafts, Haloformreaktion zur Carbonsäure, Überführung in das Amid und Dehydratisierung mit POCl₃) die Nitrilgruppe eingeführt.

Die Strukturen der Produkte (4a) bis (4e) entsprechen den Ergebnissen der Elementaranalyse sowie den IR- und ¹³C-NMR-Spektren. Da die Bildung einer nematischen Phase eine langgestreckte Molekülförm voraussetzt^[3], dürften die Verbindungen (4) in der äquatorialen trans-Form vorliegen.

Tabelle 1. Eigenschaften der Verbindungen (4).

R	Ausb. [a] [%]	Fp [°C]	Klärpunkt [°C]
(4a)	n-C ₃ H ₇	36	46
(4b)	n-C ₄ H ₉	30	41
(4c)	n-C ₅ H ₁₁	42	55
(4d)	n-C ₆ H ₁₃	25	42
(4e)	n-C ₇ H ₁₅	38	59 [b]

[a] Bezogen auf eingesetztes (1).

[b] (4e) hat einen smekatisch-nematischen Übergang bei 17°C.

Die Verbindungen (4) haben Viskositäten von ca. 20 cP bei 20°C. Diese niedrigen Werte sind vorteilhaft für die Anwendung in elektrooptischen Systemen. Die Absorptionsmaxima bei 235 nm dürfen eutektische Mischungen auch als Lösungsmittel bei Untersuchungen anisotroper Moleküleigenschaften interessant machen. Die optische Anisotropie liegt zwischen 0.12 und 0.13, die DK-Anisotropie bei +10.

Eingegangen am 19. November 1976 [Z 608]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 40649-36-3 / (1b): 61203-82-5 / (1c): 61203-83-6 / (1d): 5441-57-6 / (1e): 16618-75-0 / (2a): 61203-84-7 / (2b): 61203-85-8 / (2c): 61203-86-9 / (2d): 61203-87-0 / (2e): 61203-88-1 / (2'a): 61203-89-2 / (2'b): 61203-90-5 / (2c): 61203-91-6 / (2'd): 61203-92-7 / (2'e): 61203-93-8 / (3a): 61203-94-9 / (3b): 61203-95-0 / (3c): 61203-96-1 / (3d): 61203-97-2 / (3e): 61203-98-3 / (4a): 61203-99-4 / (4b): 61204-00-0 / (4c): 61204-01-1 / (4d): 61204-02-2 / (4e): 61204-03-3 / Phenylbromid: 108-86-1.

[1] G. Gray, H. J. Harrison u. J. A. Nash, Electron. Lett. 9, 130 (1973).

[2] W. Maier u. A. Saupe, Z. Naturforsch. 15a, 287 (1960).

[3] R. Steinsträßer u. L. Pohl, Angew. Chem. 85, 706 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 617 (1973).

Bestimmung der Konfiguration von Olefinen, Diolen und Epoxiden; quantitative Analyse von Mischungen ihrer Stereoisomere

Von Alain Krief, László Hevesi, János B. Nagy und Eric G. Derouane^[*]

Wir berichten über eine neue, von uns an vielen Beispielen^[1] geprüfte Methode zur Bestimmung der Konfiguration von

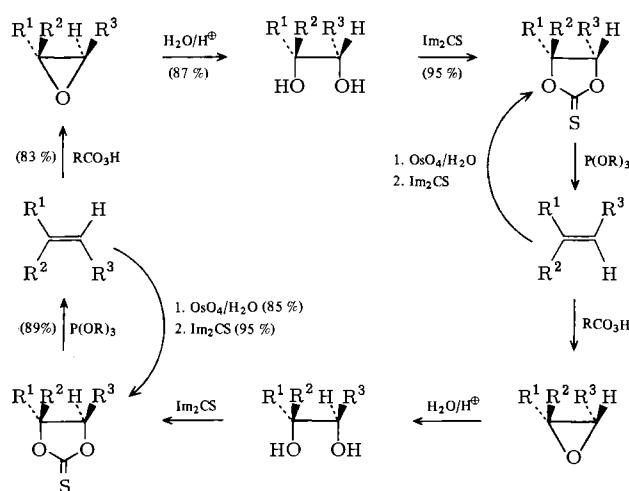
[*] Dr. R. Eidenschink [+], Dr. D. Erdmann, Dr. J. Krause, Dr. L. Pohl
Zentrallaboratorium Industriechemikalien und Analytisches Zentrallaboratorium
E. Merck
Frankfurter Straße 250, D-6100 Darmstadt

[+] Korrespondenzautor.

[+] Prof. Dr. A. Krief [+], Prof. Dr. L. Hevesi, Dr. J. B. Nagy, Prof. Dr.
E. G. Derouane
Facultés Universitaires de Namur
Département de Chimie
61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)

[+] Korrespondenzautor.

di- und trialkylsubstituierten Olefinen, Diolen und Epoxiden sowie zur quantitativen Analyse von Mischungen ihrer Stereoisomere. Eine allgemeine, leicht anwendbare Methode für diese Verbindungen gab es bisher nicht^[2].



Schema 1. Stereospezifische Umwandlung von Olefinen in Epoxide, Diole und Thionocarbonate. Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die ungefähren Ausbeuten. Im = Imidazolyl. Arbeitsvorschriften siehe [6].

Unsere Methode nutzt die unterschiedlichen ¹H-NMR-Signale der stereoisomeren cyclischen Thionocarbonate aus^[3], die sich nach Schema 1 leicht und stereospezifisch aus den Olefinen^[4] erhalten lassen. Entscheidend sind die Signale der Protonen oder der Methylgruppen am fünfgliedrigen Thionocarbonatring. Beispielsweise treten die Signale der Protonen von *cis*-(*erythro*-)disubstituierten Thionocarbonaten generell bei niedrigerem Feld ($\delta \approx 4.8\text{--}4.9$ ppm) als diejenigen der entsprechenden *trans*-(*threo*-)Isomere auf ($\delta \approx 4.4\text{--}4.5$ ppm)^[5].

Bei trisubstituierten Derivaten sind die Unterschiede kleiner (siehe Tabelle 1). Wenn der Ring eine Methylgruppe trägt, lassen sich ihre NMR-Signale zur Ergänzung heranziehen. Allgemein erscheint das Signal einer Methylgruppe in *cis*-Stellung zum Proton bei niedrigerem Feld ($\Delta \approx 0.1$ ppm) als das

Signal einer *trans*-ständigen Methylgruppe. Demnach ist in den meisten Fällen eine quantitative Analyse (mit NMR-Genaugigkeit) möglich.

Dies wird an zwei Mischungen mit bekanntem Verhältnis von (*Z*)- und (*E*)-2-Octen [(1*b*) bzw. (1*c*)] illustriert. Mischung a [(*Z*)/(*E*) = 28.5/71.5] und Mischung b [(*Z*)/(*E*) = 95.3/4.7] wurden durch die in Schema 1 angegebene Sequenz (1. OsO₄–H₂O/NaHSO₃, 2. Thiocarbonyldiimidazol) in die entsprechend zusammengesetzten Mischungen der Thionocarbonate übergeführt. Die Flächen unter den Signalen bei $\delta = 4.84$ und 4.39 ppm ergaben *erythro/threo*-Werte von (a) 29/71 und (b) 94.5/5.5 für die Mischungen der Thionocarbonate. Darüber hinaus wurden reines *erythro*-Thionocarbonat (2*b*) (Ring-Protonen bei $\delta = 4.84$ ppm) und reines *threo*-Thionocarbonat (2*c*) (Ring-Protonen bei $\delta = 4.39$ ppm) in bekannten Verhältnissen gemischt (*erythro/threo* = 9.4/90.6 und 49.6/50.4). Die NMR-Analyse dieser Mischungen war innerhalb einer Fehlergrenze von 1–2 % korrekt. Eine ähnliche Genauigkeit wurde bei Mischungen trisubstituierter Olefine [(1*q*) und (1*r*) in Tabelle 1] erreicht, wenn man sie der Olefin → Epoxid → Diol → Thionocarbonat-Umwandlung nach Schema 1 unterwarf^[3].

Unsere Methode bietet überdies die Möglichkeit, aus jedem der beiden isomeren Olefine beide Thionocarbonat-Isomere stereospezifisch zu synthetisieren.

Eingegangen am 6. September 1976,
ergänzt am 11. November 1976 [Z 605]

CAS-Registry-Nummern:

(1*a*): 20063-97-2 / (1*b*): 7642-04-8 / (1*c*): 13389-42-9 / (1*d*): 7206-13-5 / (1*e*): 61140-71-4 / (1*f*): 1779-13-1 / (1*g*): 7206-25-9 / (1*h*): 61140-72-5 / (1*i*): 56847-01-9 / (1*j*): 57491-60-8 / (1*k*): 57491-59-5 / (1*l*): 616-12-6 / (1*m*): 922-62-3 / (1*n*): 36969-75-2 / (1*o*): 36969-74-1 / (1*p*): 768-49-0 / (1*q*): 39815-52-6 / (1*r*): 39815-48-0 / (2*a*): 61140-73-6 / (2*b*): 61140-74-7 / (2*c*): 61140-75-5 / (2*d*): 61140-76-9 / (2*e*): 61140-77-0 / (2*f*): 61140-78-1 / (2*g*): 61140-79-2 / (2*h*): 61140-80-5 / (2*i*): 61140-81-6 / (2*j*): 57491-58-4 / (2*k*): 57516-08-2 / (2*l*): 61140-82-7 / (2*m*): 61140-83-8 / (2*n*): 61140-84-9 / (2*o*): 61140-85-0 / (2*p*): 61140-86-1 / (2*q*): 39815-51-5 / (2*r*): 61140-87-2 / *m*-Chlorperoxybenzoësäure: 937-14-4 / Thiocarbonyldiimidazol: 6160-65-2 / Epoxide folgender Verbindungen:
cis-2-Decen: 61140-88-3 / *trans*-2-Decen: 54125-39-2 / *cis*-2-Octen: 23024-54-6
trans-2-Octen: 28180-70-3 / *cis*-2-Dodecen: 61140-89-4 /
trans-2-Dodecen: 61140-90-7 / *cis*-7-Heptadecen: 61140-91-8 /

Tabelle 1. ¹H-NMR-Signale von di- und trisubstituierten Olefinen (1) und Thionocarbonaten (2) (δ -Werte in ppm, Lösungsmittel CDCl₃ (TMS), T = 25 °C).

	(1)				(2)				Substituenten				Olefine (1)				Thionocarbonate (2)			
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴				
a	H	CH ₃	H	nC ₅ H ₁₁	nC ₅ H ₁₁	H	nC ₅ H ₁₁	H	5.48 [a,b]	1.65 [b]	5.48 [a,b]		4.48 [a,b]	1.52 [b]	4.48 [a,b]	4.84 [a,b]				
b	H	CH ₃	nC ₅ H ₁₁	H	nC ₅ H ₁₁	H	nC ₅ H ₁₁	H	5.28 [a,b]	1.58 [b]	5.28 [a,b]		4.84 [a,b]	1.36 [b]	4.39 [a,b]					
c	H	CH ₃	H	nC ₅ H ₁₁	nC ₅ H ₁₁	H	nC ₅ H ₁₁	H	5.26 [a,b]	1.61 [b]	5.26 [a,b]		4.39 [a,b]	1.49 [b]	4.39 [a,b]					
d	H	CH ₃	H	nC ₉ H ₁₉	nC ₉ H ₁₉	H	nC ₉ H ₁₉	H	5.39 [a]	1.63	5.39 [a]		4.45 [a]	1.51	4.45 [a]					
e	H	nC ₅ H ₁₁	H	nC ₁₀ H ₂₁	nC ₁₀ H ₂₁	H	nC ₁₀ H ₂₁	H	5.36 [b]		5.36 [b]		4.45 [b]		4.45 [b]					
f	H	nC ₈ H ₁₇	nC ₈ H ₁₇	H	nC ₈ H ₁₇	H	nC ₈ H ₁₇	H	5.35		5.35		4.83			4.83				
g	H	nC ₈ H ₁₇	H	nC ₈ H ₁₇	nC ₈ H ₁₇	H	nC ₈ H ₁₇	H	5.35		5.35		4.46		4.46					
h	H	nC ₈ H ₁₇	(CH ₂) ₈ OCH ₃	H	nC ₈ H ₁₇	(CH ₂) ₈ OCH ₃	nC ₈ H ₁₇	H	5.32		5.32		4.80			4.80				
i	H	nC ₈ H ₁₇	H	(CH ₂) ₈ OCH ₃	nC ₈ H ₁₇	(CH ₂) ₈ OCH ₃	nC ₈ H ₁₇	H	5.32		5.32		4.43		4.43					
j	H	(CH ₂) ₆ OAc	(CH ₂) ₇ CO ₂ CH ₃	H	(CH ₂) ₆ OAc	(CH ₂) ₇ CO ₂ CH ₃	(CH ₂) ₆ OAc	H	5.38		5.38		4.82			4.82				
k	H	(CH ₂) ₆ OAc	H	(CH ₂) ₇ CO ₂ CH ₃	(CH ₂) ₆ OAc	H	(CH ₂) ₇ CO ₂ CH ₃	H	5.48		5.48		4.48		4.48					
l	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	5.21	1.57	1.59		4.75	1.43	1.39					
m	H	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	5.10	1.54	1.64		4.71	1.43		1.51				
n	H	nC ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	CH ₃	nC ₆ H ₁₃	CH ₃	nC ₆ H ₁₃	CH ₃	5.14		1.69		4.41			1.49				
o	H	nC ₆ H ₁₃	CH ₃	C ₂ H ₅	nC ₆ H ₁₃	CH ₃	nC ₆ H ₁₃	CH ₃	5.29		1.65		4.64		1.43					
p	H	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	6.27		1.86		5.52		1.07	1.71				
q	H	(CH ₂) ₂ OAc	CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ OAc	CH ₃	(CH ₂) ₂ OAc	CH ₃	5.10		1.62		4.68 [a]		1.42					
r	H	(CH ₂) ₂ OAc	C ₂ H ₅	CH ₃	(CH ₂) ₂ OAc	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ OAc	CH ₃	5.10		1.68		4.58 [a]		1.53					

[a] Zentrum des Multiplets der olefinischen Protonen oder der Ringprotonen.

[b] In CCl₄.

trans-7-Heptadecen: 61140-92-9 / *cis*-9-Octadecen: 61140-93-0 /
trans-9-Octadecen: 61140-94-1 / *cis*-1-Methoxy-3-dodecen: 61140-95-2 /
trans-Isomer: 61178-30-1 / *cis*-1-Methoxy-9-octadecen: 61140-96-3 /
trans-Isomer: 61140-97-4 /
cis-1(Acetoxy)-15-(methoxycarbonyl)-7-pentadecen: 61140-98-5 /
trans-Isomer: 61140-99-6 / *cis*-3-Methyl-2-penten: 59175-40-5 /
trans-Isomer: 59175-39-2 / *cis*-3-Methyl-3-decen: 61141-00-2 /
trans-Isomer: 61141-01-3 / 2-Methyl-1-phenyl-1-propen: 10152-58-6 /
cis-1(Acetoxy)-4-methyl-3-hexen: 39815-49-1 /
trans-Isomer: 61141-02-4 / Isomere Diole (Isomer 1 und Isomer 2):
 2,3-Decandiol: 19721-81-4, 19721-82-5 / 2,3-Octandiol: 37163-98-7,
 37163-97-6 / 2,3-Dodecadiol: 61141-03-5, 61141-04-6 /
 6,7-Heptadecandiol: 61141-05-7, 61141-06-8 / 9,10-Octadecandiol:
 61177-05-7, 61177-06-8 / 1-Methoxy-3,4-dodecadiol: 61141-07-9,
 61178-31-2 / 1-Methoxy-9,10-octadecandiol: 61141-08-0, 61141-09-1 /
 Methyl-16-(acetoxy)-9,10-dihydroxyhexadecansäure: 57491-56-2,
 57491-57-3 / 3-Methyl-2,3-pentandiol: 38217-38-8, 38217-39-9 /
 3-Methyl-3,4-decadiol: 61141-10-4, 61141-11-5 / 1-Phenyl-2-methyl-1,2-
 propanodiol: 20907-13-5 / 1(Acetoxy)-4-methyl-3,4-hexandiol:
 61141-12-6, 39815-50-4.

- [1] a) L. Hevesi, J. Hontoy, A. Krief, J. Lubochinsky u. B. Lubochinsky, Bull. Soc. Chim. Belg. 84, 709 (1975); b) D. Van Ende u. A. Krief, Tetrahedron Lett. 1975, 2709; c) A. M. Léonard-Coppens u. A. Krief, ibid. 1976, 3227; d) J. Réminon u. A. Krief, ibid. 1976, 3743.
 - [2] Die Nützlichkeit der Gaschromatographie ist durch Trennprobleme und die notwendige Eichung mit authentischen Verbindungen eingeschränkt. Die direkte NMR-Spektroskopie führt bei Olefinen nur dann bequem zum Ziel, wenn die Substituenten funktionelle Gruppen enthalten; Übersicht: G. J. Martin u. M. L. Martin, Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 8 (1972).
 - [3] A. Krief, C. R. Acad. Sci. Ser. C 275, 459 (1972).
 - [4] a) E. J. Corey u. R. A. E. Winter, J. Am. Chem. Soc. 85, 2677 (1963); b) E. J. Corey, F. A. Carey u. R. A. E. Winter, ibid. 87, 934 (1965).
 - [5] Alle ^1H -NMR-Messungen wurden mit einem MH100-JEOL-100MHz-Gerät ausgeführt.
 - [6] Die Epoxide werden durch schnelle Zugabe einer Lösung des Olefins in Dichlormethan bei 0°C (beim Arbeiten im kleinen Maßstab) zu einer Lösung von 1.2 Äquivalenten *m*-Chlorperoxybenzoësäure im gleichen Lösungsmittel dargestellt. – Die Diole synthetisiert man a) durch Hydrolyse der Epoxide bei Raumtemperatur in Dimethoxyethan/Wasser (2:1 v/v); Katalysator: HClO_4 (70 % in Wasser), oder b) aus den Olefinen durch Zugabe einer Lösung von OsO_4 (5 % Überschuß) in wasserfreiem Pyridin zu einer Lösung des Olefins in Pyridin bei 10°C. Nach 4 h bei Raumtemperatur setzt man 10 Äquivalente NaHSO_3 in Wasser/Pyridin (2:3 v/v) zu und läßt 17 h reagieren. – Die Thionocarbonate [1a, 3, 4] werden durch Erhitzen von 1 Äquivalent Diol mit 2 Äquivalenten Thiocarbonyldiimidazol (Im_2CS) auf 100°C unter N_2 in wasserfreiem Toluol dargestellt. – Die Umwandlung der Thionocarbonate in Olefine gelingt nach [4a]. – Alle Reaktionen – speziell bei quantitativen Analysen von Mischungen – müssen vollständig ablaufen (dünnenschichtchromatographische Kontrolle). Es darf auch keines der Isomere ganz oder teilweise entfernt werden.

Instabile Zwischenprodukte in der Gasphase^[1]: Der thermische Zerfall von Alkylsulfiden RS_nR^[2]

Von Hans Bock und Shamsher Mohmand^[*]

Photoelektronen-Spektrometer liefern in Form von Ionisations-Bandenmustern „Fingerabdrücke“ von Molekülen. PE-Spektren eignen sich daher zur Analyse insbesondere gasförmiger Reaktionsprodukte und somit zur Optimierung von Gasphasen-Reaktionen: Mit 100 bis 200 mg Substanz kann innerhalb eines Tages die Temperaturabhängigkeit einer Reaktion bei 0.1 Torr z. B. zwischen 300 und 1500 K in Schritten von 50 K abgetastet werden.

Als ein Beispiel^[13] sei die Pyrolyse von Di-*tert*-butyldisulfid in einem 0.5 m langen, ofenbeheizten Quarzrohr angeführt: Die kontinuierlich registrierten PE-Spektren zeigen, daß die Zersetzung bei 650 K beginnt (Abb. 1: a/b) und bei 690 K Ofentemperatur vollständig ist, und daß als gasförmige Produkte ausschließlich H₂S^[4] und Isobuten^[4] entstehen (Abb. 1: c). Zusätzlich scheidet sich außerhalb der Ofenzone an der Rohrwand Schwefel ab.

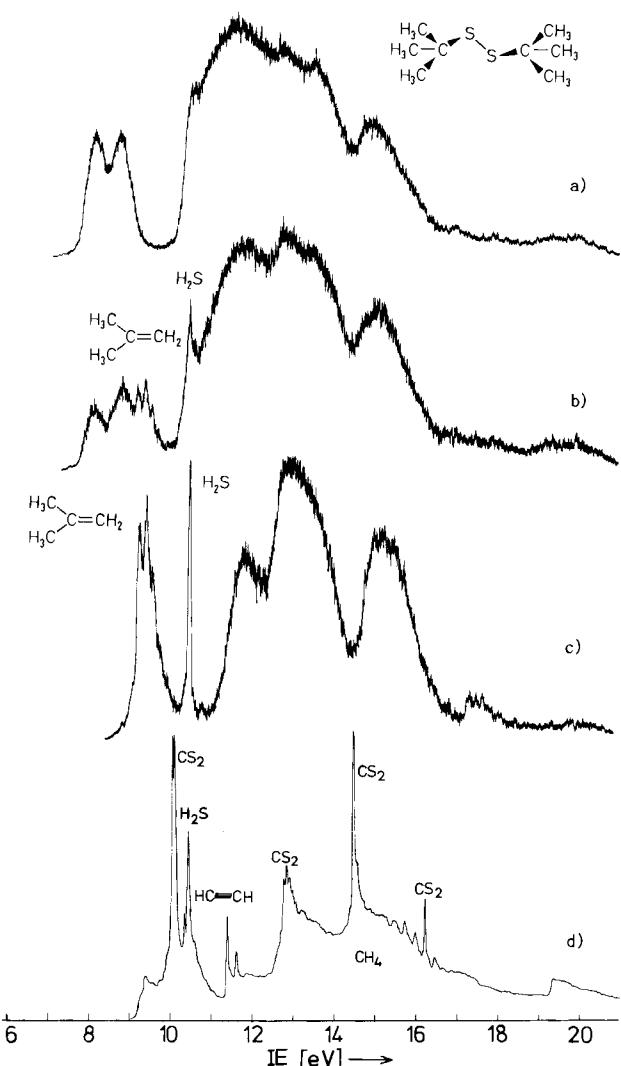
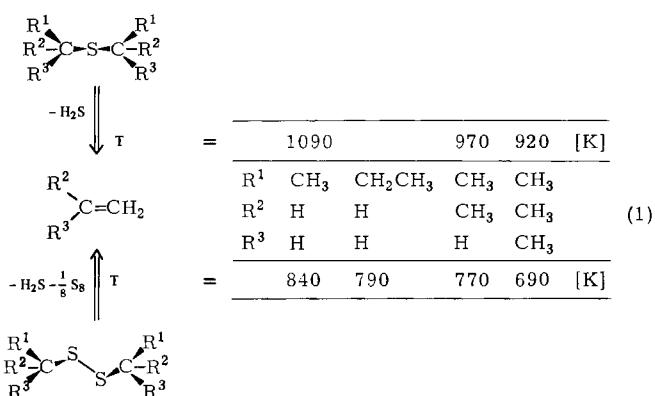


Abb. 1. PE-Spektren von Di-*tert*-butyldisulfid (a) und seinen Thermolyseprodukten bis 690 K (b und c) sowie bei 1400 K (d).

Wie Di-*tert*-butyldisulfid zerfallen viele organische und anorganische Verbindungen^[3] unter PE-Spektrometer-Bedingungen bei relativ niedrigen Temperaturen über „Reaktionskanäle“, die quantitativ zu einheitlichen Reaktionsprodukten führen (vgl. Abb. 1: c). Dabei werden meist thermodynamisch günstige „Abgangs-Moleküle“ wie Halogenwasserstoffe, Stickstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid, Kohlenoxide etc. abgespalten^[1, 3]. Hingegen führt stärkeres „Aufheizen“ bei höherer Temperatur häufig zu einem „Verspratzen“ in solche Bruchstücke, die unter diesen Bedingungen energetisch bevorzugt sind; so belegt das PE-Spektrum der Zersetzungsprodukte von Di-*tert*-butyldisulfid bei 1400 K die Anwe-



[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. S. Mohmand
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70