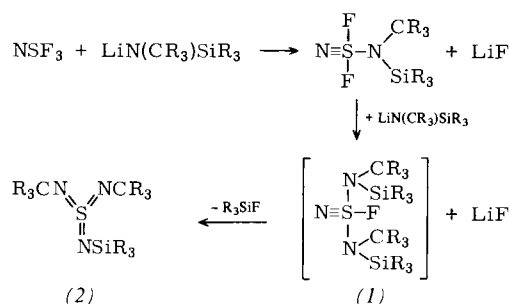
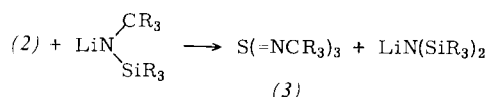


führen, daß aber die Umsetzung mit  $\text{LiN}(\text{CR}_3)_2\text{SiR}_3$  Verbindungen mit dreifach koordiniertem Schwefel liefert.



Führt man die Reaktion bei  $-70^\circ\text{C}$  durch, läßt sich nur (2) isolieren. Bei höherer Temperatur und bei einem Überschuß an  $\text{LiN}(\text{CR}_3)_2\text{SiR}_3$  tritt Umamidierung zum Tris(*tert*-butyl)-Derivat (3) ein.



Die farblosen Verbindungen (2) ( $\text{Fp}=11^\circ\text{C}$ ) und (3) ( $\text{Fp}=52.5^\circ\text{C}$ ) konnten durch ihre IR- und Raman-Spektren [ $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{sym}}$  des  $\text{SN}_3$ -Gerüsts werden versuchsweise die Banden bei 1215 und  $1074\text{ cm}^{-1}$  für (2) sowie bei 1210 und  $1059\text{ cm}^{-1}$  für (3) zugeordnet<sup>[4]</sup>, Massenspektren [(2): E.I. (70eV, nur wichtigste Bruchstücke): 261  $\text{M}^+$  (8.1), 246  $\text{M}-\text{CH}_3^+$  (57), 191  $\text{M}-\text{R}_3\text{CN}+\text{H}^+$  (99), 73  $\text{R}_3\text{Si}^+$  (100), 57  $\text{R}_3\text{C}^+$  (91); (3): E.I.: 245  $\text{M}^+$  (1.3), 230  $\text{M}-\text{CH}_3^+$  (5.0), 175  $\text{M}-\text{NCR}_3+\text{H}^+$  (28.6),  $\text{M}-\text{NCR}_3^+$  (13.5), 57  $\text{CR}_3^+$  (100); F.I.: 245  $\text{M}^+$  (100), 174  $\text{M}-\text{NCR}_3^+$  (6.2)],  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren [(2):  $\delta(\text{CH}_3)_3\text{Si} = +0.18$ ,  $\delta(\text{CH}_3)_3\text{C} = +1.33$ ; (3):  $\delta(\text{CH}_3)_3\text{C} = +1.34$ ] und durch die Ergebnisse der Elementaranalyse charakterisiert werden.

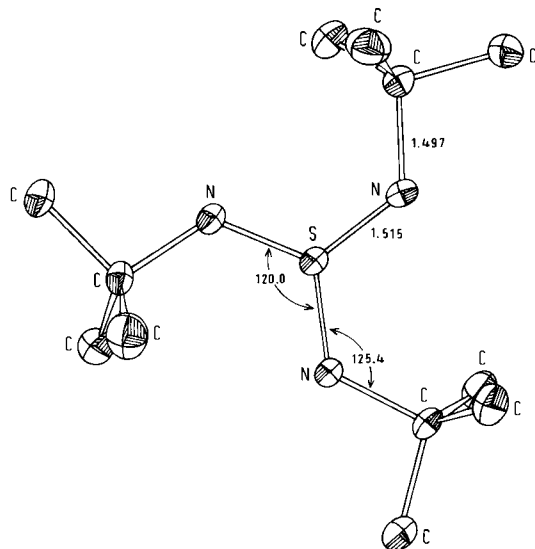


Abb. 1. Molekülstruktur von (3) mit mittleren Bindungslängen (in Å) und -winkeln (in °) (ohne H-Atome, Schwingungsellipsoide mit 50proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Über die Kristallstruktur der Moleküle gibt die an (3) bei  $-130^\circ\text{C}$  durchgeführte Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> Auskunft (siehe Abb. 1). Mit ihr konnte erstmals eine trigonal-planare Koordination von Schwefel(VI) im Festkörper gesichert werden. Die  $\text{S}=\text{N}$ -Abstände betragen 1.508(4), 1.517(4) und 1.519(4) Å. Die  $\sigma$ -Bindungen zwischen Schwefel und den Stickstoffatomen

liegen nahezu in einer Ebene. Damit ergibt sich die sterisch günstigste Anordnung für die Bildung von  $3p_{\pi}(\text{S})-2p_{\pi}(\text{N})$ -Bindungen. Ähnliche Bindungsverhältnisse wurden im  $\text{SN}_3$ -Gerüst des unter Normalbedingungen flüssigen  $(\text{R}_3\text{SiN}=\text{S})_3$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ )<sup>[1]</sup> beobachtet, dessen Struktur ebenfalls bei  $-130^\circ\text{C}$  bestimmt wurde ( $\text{S}=\text{N}$ -Abstände:  $1.504(3)\text{ Å}$ )<sup>[6]</sup>. Die  $\text{C}-\text{C}$ -Abstände in (3) liegen mit einem Mittelwert von  $1.522\text{ Å}$  zwischen  $1.513(6)$  und  $1.537(6)\text{ Å}$ . Die Positionen aller 27 H-Atome konnten ermittelt werden.

#### Arbeitsvorschrift

Zu 11 g (0.106 mol)  $\text{NSF}_3$  in 50 ml Tetrahydrofuran tropft man bei  $-70^\circ\text{C}$  in 2 bis 3 Stunden 15.1 g (0.1 mol)  $\text{LiN}(\text{CR}_3)_2\text{SiR}_3$  mit  $\text{R}=\text{CH}_3$  in 200 ml Tetrahydrofuran. Nach Entfernen der leichtflüchtigen Produkte ergibt die fraktionierende Destillation (Ölpumpenvakuum) 2.0 g (2) (7.2 % Ausbeute).

Leitet man dagegen in 2 bis 3 Stunden bei  $-15^\circ\text{C}$  in eine Suspension von 99 g (0.65 mol)  $\text{LiN}(\text{CR}_3)_2\text{SiR}_3$  mit  $\text{R}=\text{CH}_3$  in 700 ml *n*-Hexan 31 g (0.3 mol)  $\text{NSF}_3$ , so lassen sich 10 g (3) (19 % Ausbeute) isolieren. Als Nebenprodukte wurden  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{SiNHCR}_3$ ,  $(\text{R}_3\text{CN})_2\text{S}$ ,  $(\text{R}_3\text{CN})_2\text{C}$ ,  $\text{R}_3\text{CN}=\text{SF}_2=\text{NSiR}_3$  und  $(\text{R}_3\text{SiN})_2\text{SF}_2$  identifiziert ( $\text{R}$  stets  $=\text{CH}_3$ ).

Eingegangen am 19. August 1977 [Z 823]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 64011-16-1 / (3): 64011-17-2 /  $\text{NSF}_3$ : 15930-75-3 /  $\text{LiN}(\text{CMe}_3)_2\text{SiMe}_3$ : 18270-42-3.

- [1] O. Glemser, J. Wegener, *Angew. Chem.* 82, 324 (1970); *Angew. Chem.* Int. Ed. Engl. 9, 309 (1970).
- [2] O. Glemser, M. Feser, S. P. v. Halasz, H. Saran, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8, 321 (1972).
- [3] E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* 23, 395 (1975).
- [4] Die Schwingungen  $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{sym}}$  des  $\text{SN}_3$ -Gerüsts im  $\text{S}(\text{N}=\text{SiR}_3)_3$  liegen bei 1280 und  $1128.5\text{ cm}^{-1}$ : A. Herbrechtsmeier, O. Glemser, *J. Mol. Spectrosc.*, im Druck.
- [5] Wegen des niedrigen Schmelzpunktes der Verbindung wurden alle Daten bei  $-130^\circ\text{C}$  gemessen. (3) kristallisiert triklin,  $\text{P}\bar{1}$ , mit  $a=9.362(3)$ ,  $b=9.433(3)$ ,  $c=10.746(4)\text{ Å}$ ,  $\alpha=96.73(2)$ ,  $\beta=102.55(2)^\circ$ ,  $\gamma=120.14(2)^\circ$ ,  $V=772\text{ Å}^3$ ,  $Z=2$ . Die Struktur wurde mit Diffraktometerdaten aus der Patterson-Synthese gelöst. Die Verfeinerung mit den Strukturaktoren von 1907 Reflexen konvergierte zu einem ungewichteten R-Wert von 5.0 %.
- [6] S. Pohl, B. Krebs, G. Henkel, unveröffentlicht.

#### Infrarot-Rotationsdispersion flüssig-kristalliner Lösungen chiraler Moleküle<sup>[\*\*]</sup>

Von Ernst-Heiner Korte, Bernhard Schrader, Sauvarop Bualek und Hans Jürgen Krabbe<sup>[\*]</sup>

In nematischen Phasen sind die Längsachsen der stäbchenförmigen Moleküle parallel. Lösen sich darin einige Molprozent einer chiralen „Gastsubstanz“, so wird die Mole-

[\*] Dr. E. H. Korte  
Institut für Spektrochemie  
Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, D-4600 Dortmund 1  
Prof. Dr. B. Schrader<sup>[+]</sup>  
Teilbereich Physikalische und Theoretische Chemie der Universität-GHS  
Universitätsstraße 2, D-4300 Essen 1

Dr. S. Bualek  
Department of Chemistry, Mahidol-University Bangkok (Thailand)  
Dr. H. J. Krabbe  
VEW, Vereinigte Elektrizitätswerke Westfalen  
Postfach 941, D-4600 Dortmund 1

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde am Institut für Spektrochemie, Dortmund, und an der Universität Dortmund mit Unterstützung durch den Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Deutschen Akademischen Austauschdienst und den Fonds der Chemischen Industrie durchgeführt.

külanordnung helixartig verdrillt<sup>[1]</sup>. Eine solche Lösung zeigt die Eigenschaften cholesterischer Phasen. Diese zeichnen sich dadurch aus, daß sie in Richtung ihrer Schraubenachse circular polarisiertes Licht der Wellenlänge  $\lambda_0$  selektiv reflektieren. Hierbei ist  $\lambda_0$  der Ganghöhe  $z$  der Helixstruktur proportional ( $\lambda_0 = n \cdot z$ ;  $n$ : Brechungsindex), die Circularpolarisation entspricht dem Schraubungssinn der Helix<sup>[2]</sup>. Umgekehrt circular polarisiertes Licht der gleichen Wellenlänge wird durchgelassen. Im umgebenden Wellenlängenbereich tritt eine starke Anomalie der optischen Drehung auf mit dem Zentrum bei  $\lambda_0$ : ein „Reflexions-Cotton-Effekt“. Ein positiver Reflexions-Cotton-Effekt zeigt eine linksgängige Schraubenstruktur (M-Helix) der cholesterischen Phase an, ein negativer eine rechtsgängige (P-Helix). Der Reflexions-Cotton-Effekt liegt bei induziert cholesterischen Lösungen in der Regel im IR-Bereich. Um zu prüfen, ob man anhand dieses Effekts Aussagen über die Molekülstruktur chiraler Substanzen gewinnen kann, haben wir die Infrarot-Rotationsdispersion der Lösungen von ca. 150 chiralen Verbindungen im Spektralbereich 2.5...50  $\mu\text{m}$  gemessen und ausgewertet<sup>[3f]</sup>.

Als Lösungsmittel benutzen wir die äquimolare Mischung aus MBBA und EBBA [*N*-(*p*-Methoxybenzyliden)-*p*-*n*-butylanilin bzw. *N*-(*p*-Ethoxybenzyliden)-*p*-*n*-butylanilin] sowie Licristal® IV [*p*-Methoxy-*p'*-*n*-butylazoxybenzol, eutektisches Gemisch beider Isomere]. Die Konzentration der chiralen Substanzen wurde im Bereich von ca. 1...10 Molprozent, die Proben temperatur im Existenzbereich der Mesophase (ca. 15...75°C) variiert. Die Spektren der Infrarot-Rotationsdispersion wurden in NaCl- oder CsI-Küvetten mit einem IR-

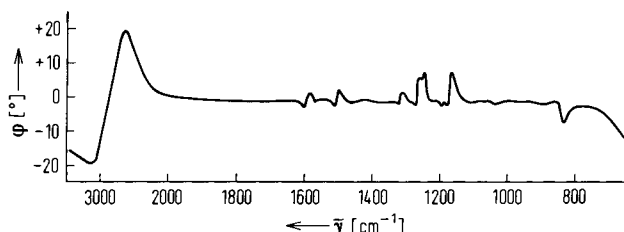


Abb. 1. Infrarot-Rotationsdispersion von S-2-(3,4,5-Trichlorphenoxy)propionsäure-*n*-butylester in EBBA/MBBA ( $x=0.07$ ), Schichtdicke ca. 25  $\mu\text{m}$ . Bei ca. 2900  $\text{cm}^{-1}$  zeigt sich ein positiver Reflexions-Cotton-Effekt, im Bereich zwischen 800 und 1600  $\text{cm}^{-1}$  eine Reihe von Absorptions-Cotton-Effekten. Der Effekt bei ca. 840  $\text{cm}^{-1}$  hat negatives, alle anderen haben positives Vorzeichen.

Spektralpharmimeter gemessen<sup>[3a]</sup>; ein typisches Spektrum zeigt Abbildung 1. Die wesentlichen Charakteristika der Methode sind:

1. Moleküle mit Chiralitätszentren oder -achsen und helicale Moleküle wandeln nematische und cholesterische Phasen um<sup>[3b,c]</sup>.
2. Enantiomere erzeugen cholesterische Phasen mit gleicher Ganghöhe, aber entgegengesetztem Schraubungssinn<sup>[3b]</sup>.
3. Im Bereich niedriger Konzentration ( $x=0.01\ldots 0.1$ ) ist die Ganghöhe  $z$  dem Molenbruch  $x$  der chiralen Gastschubstanz umgekehrt proportional<sup>[3e]</sup>:  $\lambda_0/n = z = 1/xP$ ; der Proportionalitätsfaktor  $P$  wird „Helical Twisting Power“ genannt<sup>[4]</sup>.
4. Die Größe  $P$  ist der optischen Reinheit proportional<sup>[3e]</sup>.
5. Die Ganghöhe, nicht aber der induzierte Schraubungssinn hängt von der Temperatur ab<sup>[3e]</sup>.
6. Eine bestimmte chirale Substanz (die selbst keine flüssig-kristalline Phase bildet), induziert in einer „Wirtsschubstanz“ immer den gleichen Schraubungssinn<sup>[3e]</sup>.
7. Neben dem Reflexions-Cotton-Effekt, dessen Wellenlänge sich – wie unter 3. angegeben – mit der Konzentration ändert, zeigen sich (vgl. Abb. 1) scharfe, lagekonstante Dispersionsstellen im Bereich von Absorptionsbanden der Wirtsmoleküle<sup>[3d, 5]</sup>. Aus dem Vorzeichen dieser „Absorptions-Cotton-

Effekte“ läßt sich die Lage und das Vorzeichen des Reflexions-Cotton-Effektes ableiten, falls dieser nicht im zugänglichen Spektralbereich liegt<sup>[3c,d]</sup>.

8. Aus der Infrarot-Rotationsdispersion induziert-cholesterischer Lösungen kann man auf die absolute Konfiguration der gelösten chiralen Moleküle schließen.

Die Infrarot-Rotationsdispersion induziert-cholesterischer Lösungen zeigt primär Eigenschaften der helixartigen Molekülanordnung. Rückschlüsse auf die Gastmoleküle sind daher unabhängig von den bisher bekannten chiroptischen Methoden, die von Elektronenanregung (ORD, CD) oder Normal-schwingungen RCID (Raman-Circular-Intensitätsdifferenz<sup>[6]</sup>, Schwingungscirculardichroismus<sup>[7]</sup>) der chiralen Moleküle bestimmt werden.

Über die Anwendung dieser neuen chiroptischen Methode zur Ermittlung absoluter Konfigurationen wird in der nachfolgenden Mitteilung berichtet<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 17. August 1977 [Z 829a]

CAS-Registry-Nummern:

S-2-(3,4,5-Trichlorphenoxy)propionsäure-*n*-butylester: 64114-08-5.

- [1] G. Friedel, Ann. Phys. (Paris) 18, 273 (1922); A. D. Buckingham, G. P. Caesar, M. B. Dunn, Chem. Phys. Lett. 3, 540 (1968); H. Stegemeyer, K. J. Mäusch, E. Steigner, ibid. 8, 425 (1971).
- [2] H. de Vries, Acta Crystallogr. 4, 219 (1951).
- [3] a) E. H. Korte, B. Schrader, Messtechnik 81, 371 (1973); Appl. Spectrosc. 29, 389 (1975); b) E. H. Korte, Dissertation, Universität Dortmund 1972; c) S. Bualek, Dissertation, Universität Dortmund 1975; d) H. J. Krabbe, Dissertation, Universität Dortmund 1977; e) E. H. Korte, S. Bualek, B. Schrader, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 876 (1974); f) über Einzelheiten der Untersuchungen werden wir in J. Chem. Res. (M) 1977, berichten.
- [4] H. Baessler, M. M. Labes, J. Chem. Phys. 52, 631 (1970).
- [5] B. Schrader, E. H. Korte, Angew. Chem. 84, 218 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 226 (1972); G. Holzwarth, N. A. W. Holzwarth, J. Opt. Soc. Am. 63, 324 (1973).
- [6] L. D. Barron, Annu. Rev. Phys. Chem. 26, 381 (1975).
- [7] G. Holzwarth, E. C. Hsu, H. S. Mosher, T. R. Faulkner, A. Moscovitz, J. Am. Chem. Soc. 96, 251 (1974); L. A. Nafie, T. A. Keiderling, P. J. Stephens, ibid. 98, 2715 (1976).
- [8] H. J. Krabbe, H. Heggemeier, B. Schrader, E. H. Korte, Angew. Chem. 89, 831 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 11 (1977).

## Zusammenhang zwischen Infrarot-Rotationsdispersion flüssig-kristalliner Lösungen chiraler Moleküle und deren absoluter Konfiguration<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans Jürgen Krabbe, Heinrich Heggemeier, Bernhard Schrader und Ernst-Heiner Korte<sup>[\*]</sup>

In der vorausgehenden Mitteilung wurden die Charakteristika der Infrarot-Rotationsdispersion induziert-cholesterischer Lösungen beschrieben<sup>[1]</sup>. Wir zeigen nun, wie man aus dem

- [\*] Dr. H. J. Krabbe  
VEW, Vereinigte Elektrizitätswerke Westfalen  
Postfach 941, D-4600 Dortmund 1  
Dipl.-Chem. H. Heggemeier, Prof. Dr. B. Schrader <sup>[+]</sup>  
Teilbereich Physikalische und Theoretische Chemie der Universität-GHS  
Universitätsstraße 2, D-4300 Essen 1  
Dr. E. H. Korte  
Institut für Spektrochemie  
Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, D-4600 Dortmund 1

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde am Institut für Spektrochemie, Dortmund, und an der Universität Dortmund mit Unterstützung durch den Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Deutschen Akademischen Austauschdienst und den Fonds der Chemischen Industrie durchgeführt. – Prof. Dr. A. Fredga, Uppsala, und Prof. Dr. R. Luckenbach, Mainz, danken wir für Modellsubstanzen.