

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 rechts-gängige (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 μm gemessen und ausgewertet<sup>[3f]</sup>.

Als Lösungsmittel benutzten 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 Probentemperatur im Existenzbereich der Mesophase (ca. 15...75°C) variiert. Die Spektren der Infrarot-Rotationsdispersion wurden in NaCl- oder CsI-Küvetten mit einem IR-

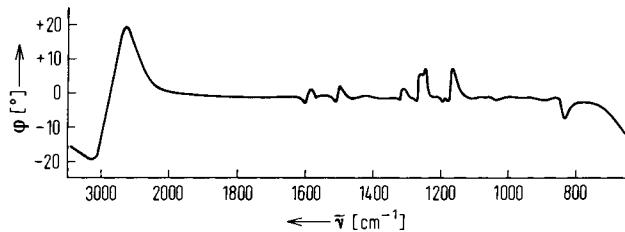


Abb. 1. Infrarot-Rotationsdispersion von S-2-(3,4,5-Trichlorphenoxy)propionsäure-n-butylester in EBBA/MBBA ( $x=0.07$ ), Schichtdicke ca. 25 μm. Bei ca.  $2900\text{ cm}^{-1}$  zeigt sich ein positiver Reflexions-Cotton-Effekt, im Bereich zwischen 800 und  $1600\text{ cm}^{-1}$  eine Reihe von Absorptions-Cotton-Effekten.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

Spektralpolarimeter 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 Gastsubstanz 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 „Wirtssubstanz“ immer den gleichen Schraubungssinn<sup>[3e]</sup>.
7. Neben dem Reflexions-Cotton-Effekt, dessen Wellenlängen 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 Molekülordnung. Rückschlüsse auf die Gastmoleküle sind daher unabhängig von den bisher bekannten chiroptischen Methoden, die von Elektronenanregung (ORD, CD) oder Normalschwingungen 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. Mainusch, 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. Moscowitz, 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.

Vorzeichen des beobachteten Reflexions-Cotton-Effekts auf die absolute Konfiguration von Molekülen mit einem Chiralitätszentrum schließen kann.

Die absolute Konfiguration der chiralen Moleküle wurde in Analogie zur Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur<sup>[2]</sup> durch die Sequenz von Ligandenparametern charakterisiert. Verschiedene Systeme von Ligandenparametern wurden daraufhin untersucht, ob zwischen der mit ihnen definierten absoluten Konfiguration von Molekülen mit Chiralitätszentrum und dem durch sie induzierten Schraubungssinn ein Zusammenhang besteht, der die Voraussage der absoluten Konfiguration von Verbindungen unbekannter Struktur ermöglicht. Die Ordnungszahl, die dem Cahn-Ingold-Prelog-System zugrundeliegt, ist hierzu nicht geeignet. Ausgehend von der „Raumerfüllung“ der Liganden haben wir empirisch ein System zur Interpretation unserer Messungen an Substanzen mit einem Chiralitätszentrum erarbeitet. Die Rangordnung der Liganden in bisher untersuchten Molekülen zeigt Tabelle 1. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration gelingt wie folgt:

1. Die vier Liganden a, b, c, d eines Chiralitätszentrums mögen nach Tabelle 1 die Rangordnung  $a > b > c > d$  haben. Orientiert man ein Molekülmodell auf solche Weise, daß der Ligand d vom Beobachter am weitesten entfernt ist, so wird dem Molekülmodell das Symbol der absoluten Konfiguration  $R_V$  zugeordnet, wenn die Reihenfolge a, b, c dem Uhrzeigersinn entspricht, anderenfalls das Symbol  $S_V$ .

2. Moleküle der absoluten Konfiguration  $R_V$  verursachen in flüssig-kristalliner Lösung einen positiven Reflexions-Cotton-Effekt, solche der Konfiguration  $S_V$  einen negativen.

Tabelle 1. Rangordnung zur Ermittlung der absoluten Konfiguration aus dem Reflexions-Cotton-Effekt.

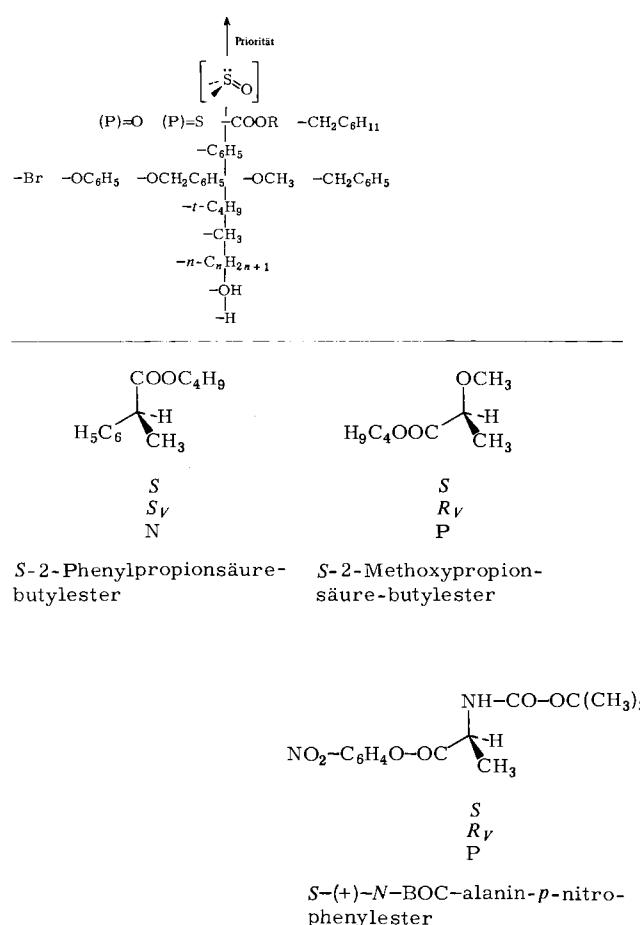


Abb. 1. Absolute Konfiguration nach a) Cahn-Ingold-Prelog-, b)  $R_V$ ,  $S_V$ -System sowie c) Vorzeichen des beobachteten Reflexions-Cotton-Effekts für Moleküle mit einem Chiralitätszentrum.

Über 100 Verbindungen mit einem Chiralitätszentrum ordnen sich bisher in dieses Schema ein<sup>[3]</sup>. Auch der von Gottarelli et al.<sup>[4]</sup> aus Messungen im sichtbaren Bereich für Gastsubstanzen extrapolierte Drehsinn der induzierten Helixstrukturen läßt sich in ein erweitertes Schema entsprechend Tabelle 1 einordnen. Moleküle mit Chiralitätszentren in Ringen sowie mit mehreren Chiralitätszentren, solche mit verzweigten Liganden oder Liganden, die den Wirtsmolekülen ähnlich sind, können noch nicht eindeutig durch eine Rangfolge klassifiziert werden.

Eingegangen am 17. August 1977 [Z 829 b]

CAS-Registry-Nummern:

S-2-Phenylpropionsäure-butylester: 64114-09-6 /  
S-2-Methoxypropionsäure-butylester: 28310-92-1 /  
S-(+)-N-BOC-alanin-p-nitrophenylester: 2483-49-0.

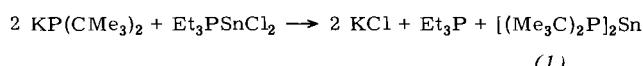
- [1] E. H. Korte, B. Schrader, S. Bualek, H. J. Krabbe, Angew. Chem. 89, 830 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 11 (1977).
- [2] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 385 (1966).
- [3] S. Bualek, Dissertation, Universität Dortmund 1975; H. J. Krabbe, Dissertation, Universität Dortmund 1977; J. Oelichmann, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1975; H. Heggemeier, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1975. Über Einzelheiten der Untersuchungen werden wir in J. Chem. Res. (M) 1977 berichten.
- [4] G. Gottarelli, B. Samori, S. Marzocchi, C. Stremmenos, Tetrahedron Lett. 1975, 1981; G. Gottarelli, B. Samori, C. Stremmenos, Chem. Phys. Lett. 40, 308 (1976).

## Dimeres Bis(di-*tert*-butylphosphino)stannandiyl: Ein cyclisches Phosphor-Zinn-Ylid<sup>[\*\*]</sup>

Von Wolf-Walter du Mont und Heinz-Jürgen Kroth<sup>[\*]</sup>

Berichte über die Stabilisierung carbenanaloger Stannylen (Stannandiyle) durch Bis(trimethylsilyl)methyl- und Trimethylsilylamino-Substituenten haben eine zum Teil kontroverse Diskussion darüber hervorgerufen, ob und in welcher Weise derartige Stannylen in Lösung oder in festem Zustand assoziieren und ob die Farbigkeit solcher Verbindungen durch monomere Spezies verursacht wird<sup>[1]</sup>.

Uns gelang jetzt die Synthese von Bis(di-*tert*-butylphosphino)stannandiyl (1), dem ersten nur mit  $R_2P$ -Gruppen substituierten Stannylen<sup>[2]</sup>, durch Umsetzung von Kalium-di-*tert*-butylphosphid mit der stöchiometrischen Menge an Triethylphosphan-dichlorstannandiyl<sup>[2]</sup> bei  $-78$  bis  $-40^\circ\text{C}$  in Toluol<sup>[3]</sup>:



(1) löst sich gut in Toluol, Ethern sowie aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit intensiv roter Farbe. Durch Kristallisation aus Pentan bei  $-25^\circ\text{C}$  wird die Verbindung mit ca. 40 % Reinausbeute in orangefarbenen Kristallen erhalten. Die kryoskopische Molekülmassenbestimmung in Benzol zeigt, daß (1) in diesem Lösungsmittel dimer vorliegt (ber.: 409.1 (monomer), gef.: 765)<sup>[4]</sup>.

Für die Struktur der dimeren Verbindung kamen vor allem die Alternativen (A)–(C) in Frage:

[\*] Dr. W.-W. du Mont, Dr. H.-J. Kroth  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.