

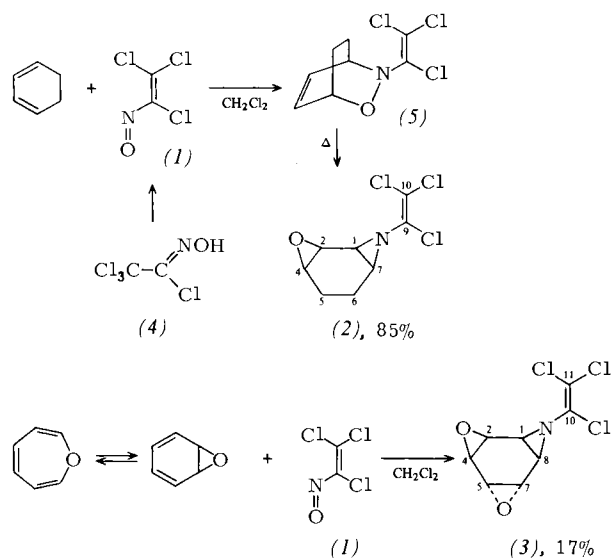
- [6] Die Frage nach dem Mechanismus der Oxidation von (1) zu (2) ist noch offen. Wir versuchen zu klären, ob zunächst ein σ -Komplex entsteht, oder ob die Reaktion über ein Radikalkation verläuft. Der Umsetzung von (1) mit Antimonpentafluorid in SO_2ClF , die ebenfalls zu (2) führt, dürfte ein Radikalkationen-Mechanismus zugrunde liegen.
- [7] Wie schon P. Warner und S. Winstein gefunden haben, liefert 1,6-Methano[10]annulen unter den Bedingungen der Bildung von (2) aus (1) einen stabilen σ -Komplex, vgl. J. Am. Chem. Soc. 91, 7785 (1969).
- [8] Aus den Spektren geht nicht mit Sicherheit hervor, welche Konfiguration die Methoxygruppen bezüglich der CH_2 -Brücken einnehmen. Klärung soll eine Röntgen-Strukturanalyse bringen.

trans-3,6-Dioxa-9-aza-tris- σ -homobenzol und cis-Epoxyepimino-1,3-cyclohexadien^[]**

Von Eric Francotte, Robert Merényi und Heinz Günter Viehe^[*]
Professor Heinrich Hellmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Wir berichteten kürzlich erstmals über die einstufige, stereospezifische Epoxyepiminierung von Cyclopentadien mit Chlor(nitroso)ethenen^[1]. Während die Anlagerung der Nitrosogruppe an 1,3-Diene eine bekannte Reaktion darstellt, ist die anschließende Umlagerung des Produktes unter stereospezifischer Funktionalisierung aller vier sp^2 -Kohlenstoffatome des Diens neu, entspricht jedoch der Umlagerung von Endoperoxiden zu Diepoxiden^[2].

Uns gelang jetzt die stereospezifische Synthese der N-Trichlorethenyl-Derivate von cis-Epoxyepimino-1,3-cyclohexa-



cinale Kopplungskonstante $^3J_{1,2}$ im ^1H -NMR-Spektrum von (2) ist nur mit der *cis*-Konfiguration zu vereinbaren. Für (3) zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum sechs ungleiche Ring-Kohlenstoffatome an. Dem entspricht, daß (3) unter allen Stereoisomeren Dioxaazatriis- σ -homobenzolen^[6,7] die niedrigste Symmetrie hat.

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen (2) und (3) in CDCl_3 (δ -Werte).

| | CH_2-CH_2 | | $\text{CH}-\text{CH}$ cis | | $\text{CH}-\text{CH}$ trans | | $\text{CH}-\text{CH}$ | | $\text{CCl}=\text{CCl}_2$ | | Kopplungskonstanten [Hz] |
|-----------------|---------------------------|--------|------------------------------|------|--------------------------------|------|-----------------------|------|---------------------------|-------|---|
| | C-5 | C-6 | C-2 | C-4 | | | C-1 | C-7 | C-9 | C-10 | |
| (2) | | | | | | | | | | | |
| ^1H | 1.8 | — 1.85 | 3.45 | 3.12 | | | 2.89 | 2.55 | | | $^3J_{1,7}=6.8$; $^3J_{1,2}=3.2$; $^3J_{2,4}=4.0$ |
| ^{13}C | 20.4 | 18.5 | 49.0 | 46.6 | | | 40.8 | 39.6 | 138.1 | 107.2 | $^1J_7=168.5$; $^1J_1=169.5$; $^1J_4=177$; $^1J_2=179$ |
| (3) | | | C-2 | C-4 | C-5 | C-7 | C-1 | C-8 | C-10 | C-11 | |
| ^1H | | | 3.3 | | 3.45 | | 2.9 | | | | |
| ^{13}C | | | 50.6 | 50.3 | 47.1 | 48.0 | 40.8 | 39.6 | 136.6 | 109.5 | $^1J(\text{CH}-\text{O})=182, 185, 183, 183$; $^1J(\text{CH}-\text{N})=173, 176$ |

dien (2) und von trans-3,6-Dioxa-9-aza-tris- σ -homobenzol (3) durch Umsetzung von Trichlor(nitroso)ethen (1) mit 1,3-Cyclohexadien bzw. mit Oxepin^[5]. Die Nitrosoverbindung (1) ist in reiner Form bei Raumtemperatur unbeständig und wird daher in situ aus Trichloracethydroxamsäure-chlorid (4)^[3] erzeugt.

Während Oxepin mit (1) direkt zu (3) reagiert, läßt sich bei der Umsetzung von (1) mit 1,3-Cyclohexadien die Zwischenstufe (5) isolieren. Sie lagert sich bereits bei Raumtemperatur, rascher beim Erhitzen, mit quantitativer Ausbeute in (2) um.

Die Strukturen der Produkte (2) und (3) werden durch ihre ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (siehe Tabelle 1) belegt. Im Fall von (2) sind die NMR-Daten mit denen des Adduktes aus 1,1-Dichlor(nitroso)ethen und Cyclopentadien^[1] sowie mit denen des Diepoxy-1,3-cyclohexadiens^[4] vergleichbar. Die vi-

Arbeitsvorschrift

Trichlor(nitroso)ethen (1): Eine Lösung von 2.0 g Trichloracethydroxamsäure-chlorid (4)^[3] in 50 ml Dichlormethan wird mit 5 g NaHCO_3 10 min bei Raumtemperatur gerührt. – IR (CH_2Cl_2): $\nu=1610, 1460, 1050, 920, 830\text{ cm}^{-1}$. – UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}=320, 740\text{ nm}$.

8-Trichlorethenyl-cis-3-oxa-8-azatricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan (2): (4)^[3] (0.01 mol), 1,3-Cyclohexadien (0.015 mol) und 4 g Na_2CO_3 werden 10 h bei Raumtemperatur in 50 ml Dichlormethan gerührt. Man dampft das Lösungsmittel ab, chromatographiert das zurückbleibende Öl an Kieselgel mit Cyclohexan/Ether (1:1) und erhält die Verbindungen (2) und (5) in unterschiedlichen Mengenverhältnissen mit einer Gesamtausbeute von 85 %. Durch Vakuumdestillation bei 90°C läßt sich (5) quantitativ in (2) umlagern. (5): Farblose Flüssigkeit; IR (CHCl_3): $\nu=2980, 1590\text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta=2.33\text{--}1.17$ (4H, m), 3.90 (1H, m), 4.57 (1H, m), 6.45 (2H, d von m). (2): Weißer Feststoff, Fp=64 bis 65°C; IR (CHCl_3): $\nu=2990, 1595\text{ cm}^{-1}$; MS: $m/e=239$ (M^+), 204, 136, 95, 77, 67.

9-Trichlorethenyl-trans-3,6-dioxa-9-azatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (3): 50 ml der wie oben beschrieben

[*] Prof. H. G. Viehe, Dr. E. Francotte, Dipl.-Ing. R. Merényi
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain
Place Louis Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)

[**] Aza-Analogie zu Singulett-Sauerstoff, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: [1a].

erzeugten Lösung von (1) gibt man unter Rühren bei -20°C zu einer Lösung von 2.0 g Oxepin^[5] in Dichlormethan. Man rührt 6 h bei Raumtemperatur, dampft das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand mit Chloroform an Kieselgel. Die Ausbeute an (3), $\text{Fp}=135$ bis 136°C , beträgt 17 %. (3): IR (CHCl_3): $\nu=2990, 1600, 880\text{ cm}^{-1}$; MS: $m/e=253 (M^+)$, 160, 129, 94, 81, 53.

Eingegangen am 22. Mai 1978 [Z 106]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] a) H. G. Viehe, R. Merényi, E. Francotte, M. Van Meerssche, G. Germain, J. P. Declercq, J. Bodart-Gilmont, J. Am. Chem. Soc. 99, 2340 (1977);
b) M. Van Meerssche, G. Germain, J. P. Declercq, J. Bodart-Gilmont, H. G. Viehe, R. Merényi, E. Francotte, Acta Crystallogr. B33, 3553 (1977).
[2] K. H. Schulte-Elte, B. Willhalm, G. Ohloff, Angew. Chem. 81, 1045 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 985 (1969).
[3] H. Brintzinger, R. Titzmann, Chem. Ber. 85, 344 (1952).
[4] K. K. Maheshwari, P. de Mayo, D. Wiegand, Can. J. Chem. 48, 3265 (1970).
[5] E. Vogel, H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 385 (1967).
[6] E. Vogel, H. J. Altenbach, C. D. Sommerfeld, Angew. Chem. 84, 986 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 939 (1972); C. H. Foster, G. A. Berchtold, J. Am. Chem. Soc. 94, 7939 (1972).
[7] R. Schwesinger, H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 990 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 942 (1972).

Herstellung und Charakterisierung flüssig-kristalliner Polymere mit cholesterischer Phase

Von Heino Finkelmann, Johanna Koldehoff und Helmut Ringsdorf^[*]

Professor Heinrich Hellmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Anhand von Modellüberlegungen sind in Analogie zu niedermolekularen Flüssigkristallen Polymere mit thermotropen flüssig-kristallinen Phasen systematisch realisierbar^[1]. Das Bauprinzip dieser Polymere ist eine seitenkettenartige Verknüpfung bekannter, zur Flüssigkristallphase führender Molekülelemente (mesogene Gruppen) mit einer Polymerhauptkette. Dabei ist entscheidend, daß die mesogenen Gruppen über flexible Zwischenglieder (z. B. Alkylketten) an die Polymerhauptkette gebunden sind, was die Beweglichkeit von Haupt- und Seitenketten entkoppelt. Nach diesem Prinzip konnten nematische und smektische Polymere synthetisiert werden^[1].

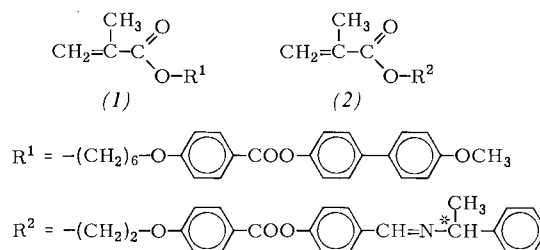
Die Synthese cholesterischer Polymere^[2] setzt voraus, daß die polymerisationsfähigen Moleküle chiral sind. Versuche, cholesterische Monomere zu polymerisieren, führten jedoch – mit Ausnahme eines copolymeren Cholesterinderivates^[4] – nur zu smektischen Polymeren^[3].

Untersuchungen an niedermolekularen Flüssigkristallen haben gezeigt, daß einer nematischen Phase durch Zugabe einer chiralen Verbindung eine cholesterische Helixstruktur aufgeprägt wird, auch dann, wenn die chirale Komponente selbst nicht flüssig-kristallin ist^[5]. Aus einem nematogenen Monomer, das als Homopolymer eine nematische Phase aufweist, müßten durch Copolymerisation mit einem chiralen Monomer induziert cholesterische Polymere zu erhalten sein. Wir beschreiben hier die Herstellung und Charakterisierung derartiger Polymere.

Als nematogenes Monomer diente das bekannte Benzoessäurebiphenylester-Derivat (1)^[1]. Es weist als Homopolymer neben einer bei tiefen Temperaturen liegenden smektischen eine breite nematische Phase auf (siehe Tabelle 1). Die (als

Homopolymer selbst nicht flüssig-kristalline) chirale Komponente (2) wurde nach folgenden Kriterien entworfen:

1. Durch den Gehalt an chiralem (–)-1-Phenylethylamin sind kleine Ganghöhen p der cholesterischen Phase^[6] bei niedriger Konzentration von (2) im Polymer zu erwarten.
2. Um die nematische Phase von polymerem (1) möglichst wenig zu stören, enthält (2) ebenfalls eine mesogene Gruppe (Benzoessäurephenylestereinheit).
3. Damit die Monomere (1) und (2) im Polymer möglichst statistisch eingebaut werden und ihr Anteil im Polymer etwa der Zusammensetzung der Monomermischung entspricht, sind annähernd gleiche Reaktivitäten der polymerisationsfähigen Gruppen notwendig. Das chirale Monomer (2) ist deshalb ebenfalls ein Methacrylat.



Beide Monomere (1) und (2) sind radikalisch polymerisierbar. Die Phasenübergänge der Polymere sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen zeigen, daß die Polymere oberhalb der Glastemperatur T_g zwischen Glasplatten spontan eine cholesterische Grandjean-Textur annehmen. Bei den Polymeren mit $x_{(2)} > 0.17$ ist diese Textur visuell an der Reflexion von sichtbarem, circularpolarisiertem Licht zu erkennen. Besonders interessant ist der Befund, daß die reflektierende Grandjean-Textur beim Abkühlen unverändert im Glaszustand des Polymers fixiert wird.

Tabelle 1. Zusammensetzung, Phasenübergänge und Reflexionswellenlängen λ_R der Polymere

| $x_{(1)}$ [a] | $x_{(2)}$ [a] | Phasenübergänge [°C] [b] | λ_R [nm] [c] |
|---------------|---------------|-------------------------------------|----------------------|
| 1.000 (1.000) | — | T_g 60 [d] s 133 n 271 i ∞ | |
| 0.906 (0.89) | 0.094 (0.11) | T_g 70 n* 247 i | 1260 |
| 0.836 (0.83) | 0.164 (0.17) | T_g 73 n* 229 i | 712 |
| 0.798 (0.79) | 0.202 (0.21) | T_g 77 n* 216 i | 562 |
| 0.753 (0.75) | 0.247 (0.25) | T_g 80 n* 203 i | 467 |

[a] Molenbrüche, bezogen auf die Monomereinheit (in Klammern Molenbrüche der Monomermischungen). [b] T_g = Glastemperatur (aus DSC-Messungen; DSC 1B, Perkin-Elmer), n, n*, s = Übergang in die nematische, cholesterische bzw. smektische Phase; i = isotrope Phase. [c] Bei $T^* = 0.9$; $T^* = T_{\text{Meßtemperatur}}/T_{\text{Klärpunkt}}$. [d] Bestimmt als Erweichungspunkt.

Die cholesterischen Polymere wurden wie konventionelle cholesterische Mischphasen durch optische Untersuchungen des reflektierten Lichtes der Wellenlänge λ_R in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung charakterisiert (Abb. 1 a). Nach de Vries^[7] steht λ_R durch $\lambda_R = \bar{n}p$ mit der Ganghöhe p und dem mittleren Brechungsindex \bar{n} in Beziehung. Die reziproke Reflexionswellenlänge ($1/\lambda_R$) ist ein direktes Maß für die helicale Verdrehung. Für nematische Phasen ist $1/\lambda_R = 0$. Die Polymere weisen alle mit steigender Temperatur eine Blauverschiebung der Reflexionswellenlänge auf, wobei der positive Gradient $d(1/\lambda_R)/dT^*$ mit steigendem Anteil der chira-

[*] Dr. H. Finkelmann, J. Koldehoff, Prof. Dr. H. Ringsdorf
Institut für Organische Chemie der Universität Mainz
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz