

erzeugten Lösung von (1) gibt man unter Rühren bei -20°C zu einer Lösung von 2.0 g Oxepin^[5] in Dichlormethan. Man führt 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. B* **33**, 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. Schweißinger, 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* [¹]

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.

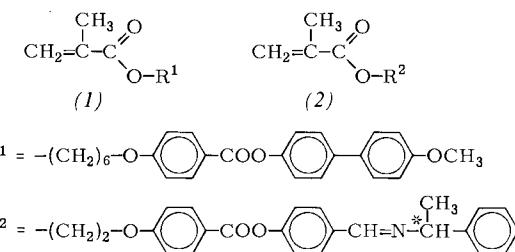
Als nematogenes Monomer diente das bekannte Benzoësäurebiphenylester-Derivat (1)^[1]. Es weist als Homopolymer neben einer bei tiefen Temperaturen liegenden smektischen eine breite nematische Phase auf (siehe Tabelle 1). Die (als

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.

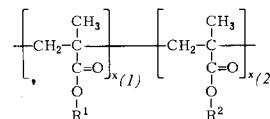
2. Um die nematische Phase von polymerem (1) möglichst wenig zu stören, enthält (2) ebenfalls eine mesogene Gruppe (Benzoesäurephenylestereinheit).

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, circular-polarisiertem 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
0.906 (0.89)	0.094 (0.11)	T_g	70 n*		247 i
0.836 (0.83)	0.164 (0.17)	T_g	73 n*		229 i
0.798 (0.79)	0.202 (0.21)	T_g	77 n*		216 i
0.753 (0.75)	0.247 (0.25)	T_g	80 n*		203 i

[a] Molenbrüche, bezogen auf die Monomereinheit (in Klammern Molenbrüche der Monomerischungen). [b] T_g = Glastemperatur (aus DSC-Messungen; DSC 1B, Perkin-Elmer), n, n* = Übergang in die nematiche, cholestrische 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 Verdrillung. 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

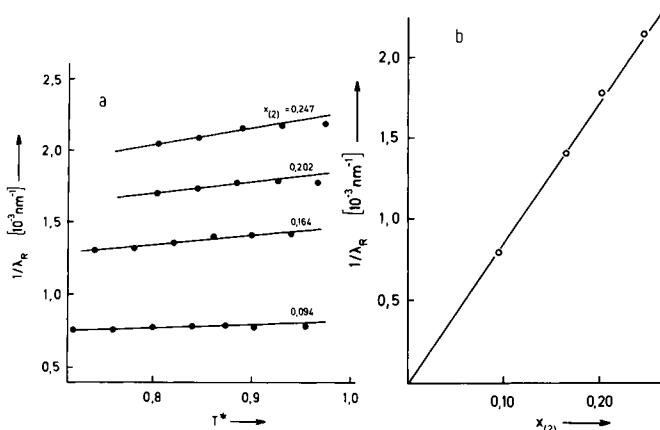


Abb. 1. a) Abhängigkeit der reziproken Reflexionswellenlänge $1/\lambda_R$ cholesterischer Polymere von der reduzierten Temperatur T^* ($T^* = T_{\text{Meßtemperatur}}/T_{\text{Klärpunkt}}$) und der Zusammensetzung (siehe Tabelle 1). b) Abhängigkeit der reziproken Reflexionswellenlänge $1/\lambda_R$ vom Molenbruch $x_{(2)}$ der chiralen Monomereinheit (2) im Polymer bei $T^* = 0.9$. Zur Messung der Reflexionswellenlängen wurden die Polymerproben oberhalb ihrer Glastemperatur in einer Schichtdicke von ca. $20\text{ }\mu\text{m}$ zwischen zwei planparallele Quarzscheiben gebracht, wobei sich spontan die reflektierende Grandjean-Textur bildet. Die durch die Reflexion zustande gekommene scheinbare Absorption wurde in einer temperierbaren Meßzelle im Spektralphotometer Cary 14 gemessen.

len Komponente (2) im Polymer zunimmt. Unterhalb der Glastemperatur T_g wird keine Temperaturabhängigkeit von λ_R mehr beobachtet. Das bei den untersuchten Proben reflektierte Licht ist linkscircular-polarisiert. Die Polymere weisen demnach eine cholesterische l-Helix auf, wenn (2) aus (–)-1-Phenylethylamin synthetisiert wurde. Die Halbwertsbreite von λ_R , bestimmt durch Messungen der scheinbaren Absorption, liegt bei einer Probenhöchstdicke von ca. $20\text{ }\mu\text{m}$ im Bereich von 80 bis 350 nm. Die Halbwertsbreite nimmt wie bei konventionellen cholesterischen Phasen mit steigender Temperatur und mit steigender Konzentration der chiralen Komponente ab.

In Abbildung 1b ist $1/\lambda_R$ in Abhängigkeit vom Molenbruch $x_{(2)}$ der chiralen Monomereinheit aufgetragen. Daraus kann man entnehmen (vgl. Tabelle 1), daß die Polymere im Bereich $0.2 < x_{(2)} < 0.3$ im Sichtbaren reflektieren. Weiterhin ist bemerkenswert, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit die Beziehung $1/\lambda_R$ als Funktion von $x_{(2)}$ linear ist. Die Polymere verhalten sich also optisch wie ideale niedermolekulare cholesterische Mischsysteme^[6].

Am Beispiel der Polymere aus (1) und (2) kann damit erstmals gezeigt werden, daß cholesterische Polymerphasen durch Copolymerisation von nematogenen mit chiralen Monomeren in Analogie zu niedermolekularen cholesterischen Phasen realisierbar sind. Die optischen Eigenschaften der Polymere entsprechen denen konventioneller cholesterischer Phasen. Neu und charakteristisch für die Polymere ist jedoch, daß die circularpolarisiertes Licht reflektierende Textur im Glanzzustand des Polymers fixiert werden kann. Damit eröffnen sich neue Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise die Herstellung von Circular- und Linear-Polarisationsfiltern sowie Reflektoren für Licht einstellbarer Wellenlänge. Weiterhin sind Anwendungen in der Display-Technologie und als Speicherelemente denkbar.

Arbeitsvorschrift

Synthese des chiralen Monomers (2): Zu einer heißen Lösung von 15 g *p*-Hydroxybenzaldehyd in 150 ml Toluol werden langsam 16 ml (+)- oder (–)-1-Phenylethylamin getropft; das entstehende Wasser wird azeotrop abdestilliert. Nach der Reaktion wird die Lösung abgekühlt, das Rohprodukt abfiltriert, aus Ethanol umkristallisiert ($F_p = 170^\circ\text{C}$ (Zers.)) und mit Natriumethanolat in ethanolischer Lösung in das Phenolat

umgewandelt. 50 mmol [2-(4-Chlorcarbonylphenoxyethyl]-methacrylat in 20 ml Ether werden unter Rühren langsam bei Raumtemperatur zu 50 mmol des Natrium-[4-(1-phenylethyl)iminomethyl]phenolats getropft. Nach 2 h Rühren gießt man den Ansatz in 250 ml Ether, wäscht mit Wasser, zieht nach Trocknen mit Na_2SO_4 die Lösungsmittel ab und kristallisiert das rohe (2) aus Ethanol um ($F_p = 82^\circ\text{C}$); (2) liefert korrekte Analysenwerte und passende IR-, UV- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Polymerisation von (1) oder (1) und (2): Das Monomer oder Monomergemisch wird unter Sauerstoffausschluß in 10proz. Tetrahydrofuranlösung mit 1 Mol-% Azodiisobutyronitril bei 55°C radikalisch polymerisiert. Zur Reinigung werden die Polymere zweimal aus Aceton umgefällt. Das Einbauverhältnis der Monomere wird durch Messungen der optischen Rotation ermittelt; es stimmt erwartungsgemäß mit dem Mischungsverhältnis überein (siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 22. August 1978 [Z 95]

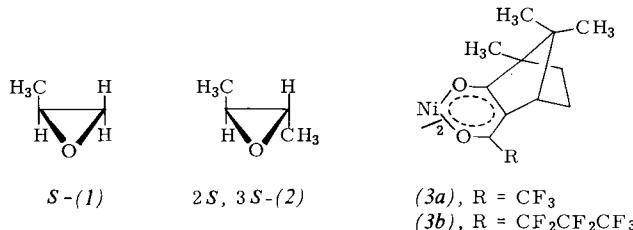
- [1] H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, Makromol. Chem. 179, 273 (1978); H. Finkelmann, H. Ringsdorf, W. Siol, J. H. Wendorff, ACS Symp. Ser. 74, 22 (1978).
- [2] J. L. Ferguson, Mol. Cryst. 1, 293 (1966).
- [3] V. P. Shibaev, J. S. Freidzon, N. A. Plate, Dokl. Akad. Nauk SSSR 227, 1412 (1976); A. Blumstein: Liquid Crystalline Order in Polymers. Academic Press, New York 1978.
- [4] H. Finkelmann, H. Ringsdorf, W. Siol, H. J. Wendorff, Makromol. Chem. 179, 829 (1978).
- [5] H. Stegemeyer, K. J. Mainusch, Chem. Phys. Lett. 6, 5 (1970).
- [6] H. Finkelmann, H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 871 (1974).
- [7] H. de Vries, Acta Crystallogr. 4, 219 (1951).

Korrelation der absoluten Konfiguration chiraler Epoxide durch Komplexierungschromatographie; Synthese und Enantiomerenreinheit von (+)- und (–)-1,2-Epoxypropan^[**]

Von Volker Schurig, Bernhard Koppenhöfer und Waldemar Bürkle^[*]

Optisch aktive Oxirane interessieren für reaktionsmechanistische Untersuchungen sowie als Synthesebaustein für chirale Naturstoffe^[1a]. Für diese Anwendungen ist die genaue Kenntnis der Enantiomerenreinheit und der absoluten Konfiguration der Oxirane erforderlich.

Wir haben kürzlich die schnelle und quantitative Enantiomerentrennung der racemischen Oxirane 1,2-Epoxypropan (1) und *trans*-2,3-Epoxybutan (2) durch Komplexierungschromatographie an optisch aktivem Nickel(II)-bis(3-trifluoracetyl-1*R*-campherat) (3a) in Squalanlösung als selektiver stationärer Phase beschrieben^[2].



Wir fanden jetzt, daß Ersatz der Trifluoracetyl- durch die Heptafluorbutyrylgruppe (3b) die Fähigkeit der Trennphase der Enantiomerendifferenzierung erhöht und zu den größten

[*] Univ.-Doz. Dr. V. Schurig, B. Koppenhöfer, W. Bürkle
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.