

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 Glasstemperatur in einer Schichtdicke von ca. 20 μm zwischen zwei planparallele Quarzscheiben gebracht, wobei spontan eine cholesterische 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 Glasstemperatur 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 I-Helix auf, wenn (2) aus (–)-1-Phenylethylamin synthetisiert wurde. Die Halbwertsbreite von λ_R , bestimmt durch Messungen der scheinbaren Absorption, liegt bei einer Probenschichtdicke von ca. 20 μm 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 1 b 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 Glaszustand 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-Chlorcarbonylphenoxy)ethyl]-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]

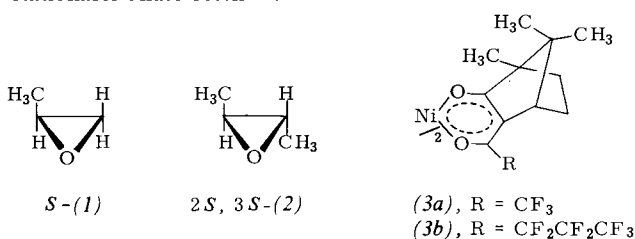
- [1] H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, Makromol. Chem. 179, 273 (1978); H. Finkelmann, H. Ringsdorf, W. Siol, J. H. Wendorff, ACS Symp. Ser. 74, 22 (1978).
- [2] J. L. Ferguson, Mol. Cryst. 1, 293 (1966).
- [3] V. P. Shibaev, J. S. Freidzon, N. A. Plate, Dokl. Akad. Nauk SSSR 227, 1412 (1976); 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 Enantiomerenentrennung 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) (3*a*) in Squalanlösung als selektiver stationärer Phase beschrieben^[2].



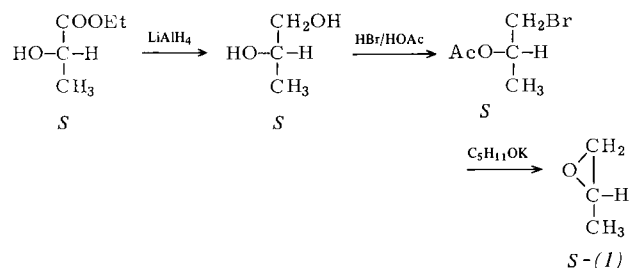
Wir fanden jetzt, daß Ersatz der Trifluoracetyl- durch die Heptafluorbutyrylgruppe (3*b*) die Fähigkeit der Trennphase der Enantiomerenunterscheidung erhöht und zu den größten

[*] 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.

bisher für chirales Erkennen durch enantiospezifische „Ein-Punkt“-Koordinationswechselwirkung beobachteten Trennfaktoren führt [(1), $\alpha = 1.24$; (2), $\alpha = 1.43$, 50°C]. Wir beschreiben hier Anwendungen dieser Methode zur direkten Bestimmung der Enantiomerenreinheit, zur Extrapolation des optischen Drehwertes des reinen Enantiomers und zur korrelativen Konfigurationsbestimmung am Beispiel von *R*- und *S*-Epoxypropan.

(-)-*S*-(1) wurde nach Golding et al.^[1b] aus (-)-*S*-Ethyllactat synthetisiert (Schema 1).



Schema 1. Maximale Racemisierung: 1.8 %.

Das Komplexierungschromatogramm (Abb. 1, links) des Reaktionsproduktes, $[\alpha]_D^{20} = -14.14^\circ$ (unverdünnt)^[3], zeigt 1.8% des *R*-Antipoden, entsprechend einer Enantiomerenreinheit für (-)-*S*-(1) von 96.4%. Damit ergeben sich folgende korrigierte Drehwerte für optisch reines *S*-(1): $[\alpha]_D^{20} = -14.65^\circ \pm 0.05^\circ$ (D); -15.15° (578); -16.70° (546); -23.35° (436); -26.28° (365); $[\alpha]_D^{16} = -14.90^\circ \pm 0.05^\circ$. Niedrigere Drehwerte in der Literatur entsprechen demnach Präparationen geringerer Enantiomerenreinheit^[4].

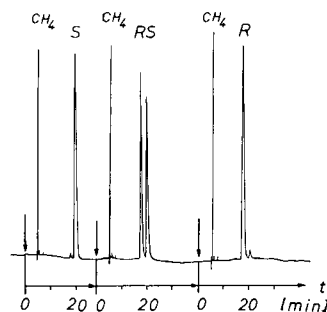
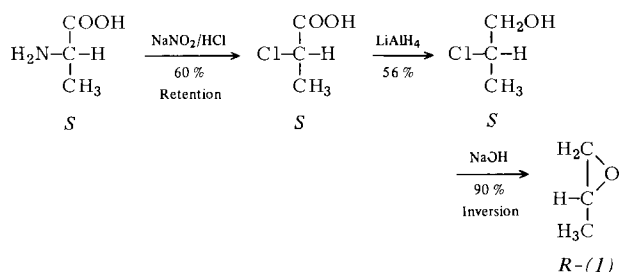


Abb. 1. Enantiomerentrennung von (1) durch Komplexierungsgaschromatographie an 1*R*-(3*b*) [0.13 *m* (Monomer) in Squalan] bei 70°C. Säule: 100 m × 0.5 mm Nickelkapillare, Trägergas: 3.8 ml/min N₂, Split 1:50. Links: (-)-*S*-(1), Mitte: racemisches (1), Rechts: (+)-*R*-(1).

Am Beispiel des Antipoden (+)-*R*-(1) haben wir eine ergiebige Methode zur Synthese chiraler 1,2-Epoxide hoher optischer Reinheit aus natürlich vorkommenden L-Aminosäuren (= *S*-Form) durch Kombination klassischer Reaktionsschritte ausgearbeitet (Schema 2).



Schema 2. Maximale Racemisierung nur 2.7 % trotz zweimaliger direkter Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom.

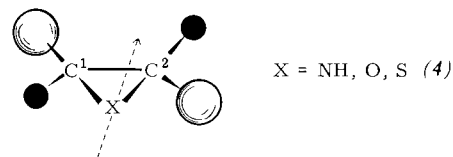
(+)-*R*-(1) wurde aus L-Alanin über *S*-2-Chlorpropionsäure^[5] und *S*-2-Chlor-1-propanol synthetisiert. Das Komple-

rungschromatogramm (Abb. 1, rechts) ergab 2.7 % des *S*-Antipoden, entsprechend einer Enantiomerenreinheit für (+)-*R*-(1) von 94.6 %. Diese Untersuchungen ermöglichten auch Rückschlüsse auf den stereochemischen Verlauf der Umsetzung von L-Alanin mit Königswasser (1) zu 2-Chlorpropionsäure^[6]. Die Reaktion muß wenigstens zu 89.4 % unter Retention verlaufen, da das über diesen Weg präparierte (+)-*R*-(1), $[\alpha]_D^{20} = +11.25^\circ$ (unverdünnt), nur 10.6% des *S*-Enantiomers enthielt, entsprechend 78.8% Enantiomerenreinheit. Der korrigierte Drehwert für (+)-*R*-(1) ergibt sich hieraus zu $[\alpha]_D^{20} = +14.6^\circ \pm 0.3^\circ$.

Aus Abbildung 1 geht hervor, daß nach Schema 1 das eine und nach Schema 2 das andere enantiomere 1,2-Epoxypropan entsteht. Damit wurde auf unabhängigen Weg die Konfiguration von L-Alanin und L-Milchsäure^[7] zugeordnet.

Am Nickelkomplex, der sich von (+)-1*R*-Campher ableitet, wird *S*-(1) später eluiert als der *R*-Antipode. Gil-*Av* et al. haben erstmals die absolute Konfiguration chiraler Substrate mit dem gaschromatographischen Retentionsverhalten an einer optisch aktiven stationären Phase definierter Chiralität korreliert^[8]. Wir erweitern diese Methode, die nicht die Kenntnis der absoluten Konfiguration der Trennphase voraussetzt, auf die enantiospezifische Ligand-Metall-Koordinationswechselwirkung und formulieren eine *Quadrantenregel* für das Retentionsverhalten chiraler Dreiringheterocyclen der Struktur (4) an der stationären Phase (+)-*R*-(3*b*) mit (-)-*S*-(1) als Bezugssubstanz:

Blickt man vom Donorheteroatom in Richtung der horizontalen C—C-Bindung, so ist die absolute Konfiguration des später eluierenden Enantiomeren diejenige, in der die stärker raumerfüllende(n) Gruppe(n) links oben an C-1 und/oder rechts unten an C-2 steht (stehen).



Nach dieser Regel wäre z. B. dem an (+)-*R*-(3*b*) später eluierenden Enantiomer von 1,2-Epoxybutan ($\alpha = 1.11$, 50°C) die *S*-Konfiguration zuzuordnen. Bei *trans*-2,3-(2) zeigt erwartungsgemäß das 2*S*,3*S*-Enantiomer^[9] eine größere Wechselwirkung mit (+)-*R*-(3*b*) als der *R*-Antipode und wird deshalb stärker retardiert.

Als Konsequenz der Regel ergibt sich ferner die Voraussage, daß im Vergleich zu monosubstituierten Verbindungen der Struktur (4) chirale unsymmetrisch substituierte 1,1- oder 1,2-*cis*-Derivate nur eine geringe, 1,2-disubstituierte *trans*-Isomere dagegen eine größere Enantiomerenaufspaltung an (3) zeigen sollten. Tatsächlich ist an (+)-*R*-(3*b*) der Unterschied der freien Assoziierungsenthalpie der Enantiomere von (2) ($\Delta_{S,R}(\Delta G) = -0.23$ kcal/mol, 323 K) nahezu doppelt so groß wie für (1) ($\Delta_{S,R}(\Delta G) = -0.14$ kcal/mol, 323 K).

Eingegangen am 7. August 1978 [Z 92]

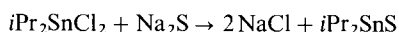
- [1] a) B. Seuring, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 60, 1175 (1977); J. Gombos, E. Haslinger, U. Schmidt, *Chem. Ber.* 109, 2645 (1976); b) B. T. Golding, D. R. Hall, S. Sakrikar, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1973, 1214.
- [2] V. Schurig, W. Bürkle, *Angew. Chem.* 90, 132 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 132 (1978).
- [3] Die Dichte wurde zu $d_4^{20} = 0.827$ g/ml bestimmt.
- [4] $[\alpha]_D^{16} = +12.53^\circ$ (unverdünnt) für *R*-(1): Y. Kumata, J. Furukawa, T. Fueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43, 3920 (1970).
- [5] S.-C. J. Fu, S. M. Birnbaum, J. P. Greenstein, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 6054 (1954); die Reduktion mit LiAlH₄ (Molverh. 1:1 in Ether, 30 min) liefert bei längerer Reaktionszeit und größerem Hydridüberschuß überwiegend 1-Propanol: E. L. Eliel, C. Herrmann, J. T. Traxler, *ibid.* 78, 1193 (1956).

- [6] P. Karrer, H. Reschofsky, W. Kaase, Helv. Chim. Acta 30, 271 (1947); M. Renard, Bull. Soc. Chim. Biol. 28, 497 (1946).
 [7] A. Neuberger, Adv. Protein Chem. 4, 497 (1948).
 [8] H. Rubinstein, B. Feibush, E. Gil-av, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1973, 2094.
 [9] 2S,3S-Epoxybutan (2S, 3S-(2)) wurde aus 2R,3R-Weinsäure über 2R,3R-Threitolosylat dargestellt; B. Koppenhöfer, V. Schurig, noch unveröffentlicht; vgl. auch K. Mori, S. Tamada, M. Matsui, Tetrahedron Lett. 1978, 901.

Struktur des ersten offenkettigen Diorganozinn-chalkogenids^[**]

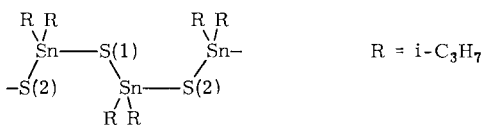
Von Heinrich Puff, Anne Bongartz, Rolf Sievers und René Zimmer^[*]

Bei den bisher röntgenographisch untersuchten Diorganozinn-chalkogeniden wurden entweder sechsgliedrige gewellte^[1] oder viergliedrige ebene^[2] Ringe gefunden. Daneben konnten wir bei einigen Verbindungen auch schlechter kristallisierende Modifikationen isolieren, deren Eigenschaften wie Schwerlöslichkeit, hoher und unscharfer Schmelzpunkt sowie Besonderheiten des Schwingungsspektrums^[3] auf eine polymere Struktur hinwiesen. Farblose Einkristalle von polymerem Diisopropylzinn-sulfid bilden sich aber, wenn man das nach



zunächst in niedermolekularer Form erhaltene^[4] Produkt unter Dimethylformamid stehen läßt. Die neue Modifikation kristallisiert orthorhombisch (Raumgruppe $Pna2_1-C_{2v}^9$; $a = 16.319$, $b = 9.455$, $c = 5.988$ Å) mit vier Formeleinheiten $(C_3H_7)_2SnS$ in der Elementarzelle.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] ($R = 0.042$) ergab, daß Zinn- und Schwefelatome alternierend in Richtung der c -Achse zu ebenen Ketten verknüpft sind^[6]:



Abstände	[Å]	Winkel	[°]
Sn—S(1)	2.45	S—Sn—S	100.7
Sn—S(2)	2.40	Sn—S—Sn	105.6
Sn—C	2.17, 2.19	C—Sn—C	119.9

Der SSnS-Winkel der Kette (100.7°) liegt zwischen den beim Sechsring^[1] (106.1–108.7°) und den beim Vierring^[2] (94.0–94.3°) gefundenen Werten. Ein Vergleich der jetzt bekannten $(R_2SnX)_n$ -Strukturen zeigt, daß die Ringgröße bei den *cyclo*-Formen und die relative Stabilität der *cyclo*- und *catena*-Modifikationen weniger durch den Raumbedarf als durch elektronische Effekte der organischen Gruppen R bestimmt werden.

Eingegangen am 7. September 1978 [Z 93]

[*] Prof. Dr. H. Puff, Dr. R. Sievers, Dr. R. Zimmer, A. Bongartz
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

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

- [1] H. J. Jacobsen, B. Krebs, J. Organomet. Chem. 136, 333 (1977); B. Menzies, P. Bleckmann, *ibid.* 91, 291 (1975); R. Hundt, Dissertation, Universität Bonn 1973.
 [2] H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt, R. Zimmer, Angew. Chem. 89, 556 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 547 (1977).

- [3] Die den SnS-Schwingungen zuzuordnenden Banden (IR, Raman) sind bei den polymeren Diorganozinn-sulfiden im Vergleich zu den ringförmigen Molekülen deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben und zeigen andere Aufspaltungen.
 [4] J. Gelmar, Staatsexamensarbeit, Bonn 1974.
 [5] Vierkreisdiffraktometer CAD 4; Programmsystem X-RAY, Rechenanlage IBM/370-168 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn.
 [6] Eine ähnliche Kettenform wurde bei $K_2SnS_3 \cdot 2 H_2O$ gefunden: W. Schiwy, C. Blum, D. Gähje, B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. 412, 1 (1975).

Nachweis diastereomerer Elektronen-Donor-Acceptor-Assoziate durch ¹H-NMR-Spektroskopie^[**]

Von Albrecht Mannschreck, Peter Roza, Hans Brockmann jr. und Thorsten Kemmer^[*]

Elektronen-Donor-Acceptor(EDA)-Komplexe lassen sich in Lösung häufig durch eine langwellige Bande im Elektronenspektrum nachweisen. Dies ist erschwert, wenn die Bande in der Nähe der Absorption einer Komponente liegt. Auch die Änderung von NMR-Verschiebungen kann zum Nachweis von EDA-Assoziaten dienen^[1], doch sind neben echten Charge-Transfer-Effekten weitere Einflüsse auf die δ -Werte (z. B. diamagnetische Anisotropien) zu berücksichtigen. Im Falle *chiraler* Komponenten kommen zur Untersuchung außerdem chiroptische Eigenschaften^[2] sowie ¹H-NMR-Signalaufspaltungen^[3] durch diastereomere Komplexe in Betracht. Dieses Phänomen kann grundsätzlich auf alle Assoziations-Typen anprechen, doch wurde es bisher nur von Pirkle et al.^[3a] mit einer EDA-Wechselwirkung in Verbindung gebracht. Pirkle et al. vermuteten bei der Komplexbildung von Dinitrophenyl-Verbindungen mit 1-(1-Naphthyl)ethylamin oder 1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol neben Wasserstoffbrücken-Bindungen einen EDA-Beitrag. Es gelang uns nun, diastereomere EDA-Assoziate NMR-spektroskopisch eindeutig nachzuweisen.

Hierzu wählten wir Komplex-Komponenten, die in optisch aktiver und in racemischer Form zugänglich sind und die außerdem eine möglichst große Assoziations-Tendenz erwarten ließen^[4]. Als π -Acceptor kam das Fluoren-Derivat (R)-(2) in Frage, das zur präparativen und analytischen Enantiomeren-trennung verwendet wird^[5]. Als π -Donoren dienten die Carbazol-Abkömmlinge (RS)-(1), (RS)-(3), (RS)-(4) und (RS)-(5)^[6]. Die CT-Bande derartiger EDA-Assoziate um 500 nm wird von der langstwelligen Absorption von (2) ($\lambda_{max} = 355$ nm, $lg \epsilon = 4.2$, $CHCl_3$) überlappt^[2a]. Die ¹H-NMR-Signale von H-1, H-6 und H-8 in (R)-(2) sowie von H-4/H-5 in (RS)-(1) werden beim Abkühlen der Mischung in $[D_6]$ -Aceton von +25°C auf –68°C (Abb. 1, Tabelle 1) um 0.1 bis 0.3 ppm nach *höherer* Feldstärke verschoben. Gleichzeitig wandert das H—C—CH₃-Quartett von (RS)-(1) um 0.13 ppm nach *niedrigerer* Feldstärke, während alle weiteren C—H-Resonanzen (außer der nicht-analysierten Absorp-

[*] Prof. Dr. A. Mannschreck [†], Dipl.-Ing. P. Roza
 Institut für Chemie der Universität
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Prof. Dr. H. Brockmann jr.
 Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

Dr. T. Kemmer
 Gesellschaft für Biotechnologische Forschung GmbH, Braunschweig-Stöckheim

[†] Korrespondenzautor.

[**] Anwendung der NMR-Spektroskopie chiraler Assoziate, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Ein Teil der Messungen wurde von Dipl.-Chem. T. Burgemeister und Herrn H.-H. Henschel ausgeführt. Für Diskussionsbeiträge danken wir Dr. G. Becher und Dr. M. Holik. – 6. Mitteilung: M. Holik, A. Mannschreck, Org. Magn. Reson., im Druck.