

Flüssigkristalle: Ein Werkzeug für Chiralitätsuntersuchungen

Von Guy Solladié* und Richard G. Zimmermann

Chiralitätsuntersuchungen mit Flüssigkristallen basieren darauf, daß nematische Flüssigkristalle von chiralen Verbindungen in sehr niedrigen Konzentrationen in cholesterische Flüssigkristalle umgewandelt werden. Im vorliegenden Beitrag wird zunächst ein Überblick über Struktur und Eigenschaften von Flüssigkristallen sowie über neuere Methoden zur Bestimmung der Ganghöhe und des Schraubungssinns von cholesterischen Flüssigkristallen gegeben. Bei der Bildung induziert-cholesterischer Phasen interessieren speziell die Verdrillungsstärken optisch aktiver Verbindungen und die strukturellen Beziehungen, die zwischen der induzierenden Verbindung und dem Lösungsmittel – der nematischen Phase – bestehen. Flüssigkristalle lassen sich unter anderem zum Nachweis kleiner optischer Aktivitäten und zur Bestimmung von Racemisierungsbarrieren und absoluten Konfigurationen anwenden.

1. Einleitung

Im Jahre 1888 entdeckte der österreichische Botaniker *Reinitzer*^[1] beim Arbeiten mit Cholesterylbenzoat einen neuen Zustand der Materie, der später cholesterischer Flüssigkristall genannt wurde. *Reinitzer* beschrieb bereits die „zwei Schmelzpunkte“ dieser Substanz im Detail^[2]. Er fand, daß die Substanz bei 145.5°C in eine trübe, aber völlig flüssige Schmelze übergeht, die bei 178.5°C plötzlich vollkommen klar wird. Beim Abkühlen beobachtete er eine Violett- und Blaufärbung, die schnell verschwand und die Substanz trüb, aber noch flüssig zurückließ. Beim weiteren Abkühlen erschien die Violett- und Blaufärbung erneut, und sofort danach erstarrte die Substanz zu einer weißen kristallinen Masse. *Reinitzer* sandte die Probe an *Lehmann* in Karlsruhe, der grundlegende Arbeiten auf diesem Gebiet begann. *Lehmann* prägte den Begriff „Flüssigkristall“ und schrieb die erste Monographie^[3a]. *Friedel* veröffentlichte 1922 eine grundlegende Abhandlung über dieses Thema^[4] und prägte die Begriffe „Mesophase“ sowie „nematische“ und „smektische“ Phase. Der erste vollsynthetische „Flüssigkristall“, *p*-Azoxyanisole (4,4'-Dimethoxyazoxybenzol) **2**, wurde von *Gattermann* et al. hergestellt^[3b]. *Vorländer*^[3c] war wahrscheinlich der nächste und lange Zeit auch der einzige Forscher, der das Gebiet unter organisch-chemischen Aspekten bearbeitete.

Obwohl Flüssigkristalle seit etwa einem Jahrhundert bekannt sind, haben ihre ungewöhnlichen Eigenschaften, besonders ihre Farbänderungen, erst in den letzten 20 Jahren ausgedehnte Anwendungen gefunden. Flüssigkristalle sind für viele elektrooptische Anzeigesysteme unentbehrlich. So basieren die digitalen Anzeigen auf vielen Uhren, Taschenrechnern, Thermometern und zahlreichen anderen Geräten auf Flüssigkristallen. Als weiteres Beispiel seien Versuche zur Entwicklung von flachen Fernsehbildschirmen unter Anwendung von Flüssigkristallen genannt.

Für Chemiker und Physiker, die sich mit der Theorie der Materie befassen, sind Flüssigkristalle aufgrund ihrer einzigartigen Stellung zwischen echten Festkörpern und echten Flüssigkeiten von großem Interesse. Dennoch wird sich diese Übersicht auf die Anwendung von Flüssigkristallen für Chiralitätsuntersuchungen beschränken – ein

Thema, das in Monographien^[5] und Übersichtsartikeln^[6] noch nicht ausführlich behandelt wurde.

Der flüssigkristalline oder mesomorphe Zustand liegt zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand; die Ordnung ist geringer als in Festkörpern, aber höher als in Flüssigkeiten. Flüssigkristalle weisen zwar einige Aspekte des festen und des flüssigen Zustands auf, doch haben sie auch Eigenschaften, die man weder in Flüssigkeiten noch in Festkörpern findet. Ihr Ordnungsverhalten kann z. B. durch normale magnetische und/oder elektrische Felder beeinflusst werden. Bei manchen Flüssigkristallen liegt die optische Aktivität in einer Größenordnung, die in keinem Festkörper, keiner Flüssigkeit und keinem Gas ihresgleichen hat. Einige Flüssigkristalle verändern die Farbe in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese Eigenschaften sind die Basis für die praktischen Anwendungen von Flüssigkristallen.

Es gibt drei grundlegende Arten von Flüssigkristallen (Abb. 1). Nach einem Vorschlag von *Friedel*^[4] werden sie smektisch, nematisch und cholesterisch genannt. Smeaktische Phasen haben eine zweidimensionale Struktur, die durch Packungen der Moleküle in Lagen oder Schichten charakterisiert ist. Innerhalb der Schichten können die Moleküle zufällig oder geordnet vorliegen, doch sind ihre Längsachsen in beiden Fällen in einer gegebenen Schicht parallel zueinander. Es gibt eine Vielzahl smektischer Modifikationen, die durch gekippte oder verdrillte Anordnungen der Moleküle zustandekommen, und sogar eine Anordnung mit dreidimensionaler Gitterstruktur. Das physikalische Erscheinungsbild des smektischen Zustands ist das einer hochviskosen, trüben Flüssigkeit.

In der nematischen Phase sind die Moleküle immer noch parallel angeordnet; die Schichten existieren jedoch nicht mehr. Die resultierende – eindimensionale – Ordnung ist daher geringer als die Ordnung der smektischen Phase. Die nematische Phase ist trüb, aber viel weniger viskos als die smektische Phase.

Die cholesterische Phase kommt nur bei optisch aktiven Verbindungen vor; sie entspricht einer verdrillten nematischen Anordnung, d. h. sie hat eine helicale Struktur. In cholesterischen Phasen existiert eine lokale nematische Packung der Moleküle. Der Einheitsvektor (Direktor) der Moleküle ist jedoch nicht fixiert; er rotiert räumlich um eine Achse senkrecht zu sich selbst und verleiht dabei dem System die Helixstruktur (Abb. 2).

[*] Prof. Dr. G. Solladié, R. G. Zimmermann
Ecole nationale Supérieure de Chimie, Université Louis Pasteur
1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)

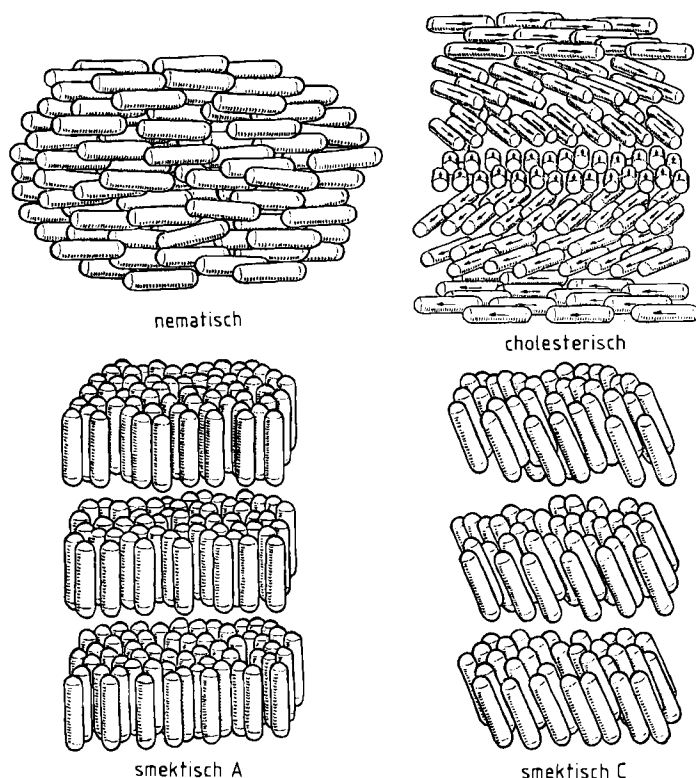


Abb. 1. Anordnung von Molekülen in thermotropen Flüssigkristallen (siehe auch Tabelle 1).

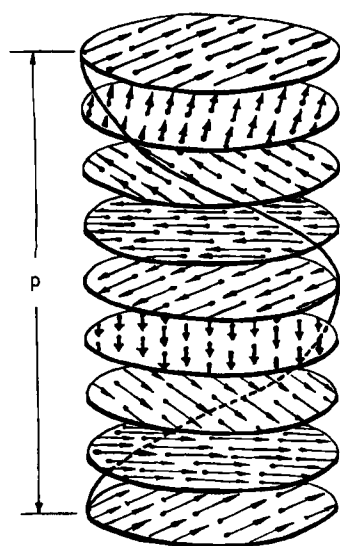


Abb. 2. Aufbau der cholesterischen Helixstruktur. p ist die Ganghöhe der Helix. Die Pfeile kennzeichnen die Längsachse (Einheitsvektor oder Direktor) der Moleküle. Die Abbildung zeigt eine linksgängige Helix (M -Helix).

Die Ganghöhe p der Helix – die Dicke, die einer Drehung des Direktors der Moleküle um 360° entspricht – beträgt im allgemeinen $0.2\text{--}2.0\ \mu\text{m}$. Aus optisch aktiven Verbindungen können auch verdrehte smektische Phasen erhalten werden. Die charakteristische irisierende Farbe der cholesterischen Phase ergibt sich nach der Theorie von *de Vries*^[22] aus der selektiven Reflexion der rechts- oder der links-circular polarisierten Komponente des Lichts. Das Verhalten von einfallendem linear polarisiertem Licht wird sich ändern, wenn seine Wellenlänge zunimmt. Für Wellenlängen, die viel kürzer als die Ganghöhe der Helix sind,

bleibt das durch Überlagerung entstandene Licht linear polarisiert, doch dreht sich seine Schwingungsebene gemäß der räumlichen Drehung der Helix. Das molare Drehvermögen ist außerordentlich hoch; es kann den Wert 50000 übersteigen. Wenn man die Wellenlänge auf etwa die Ganghöhe steigert, wird das rechts-circular polarisierte Licht im Falle einer rechtsgängigen cholesterischen Struktur zunehmend reflektiert; dabei erreicht das Reflexionsvermögen 100%. In diesem Bereich ist das durchtretende Licht bei einer rechtsgängigen cholesterischen Struktur somit links-circular polarisiert. Da der Bereich mit 100% Reflexionsvermögen recht schmal ist, erscheint die reflektierte Farbe sehr rein. Für Wellenlängen, die größer als die Ganghöhe sind, nimmt das Reflexionsvermögen ab. Dieses Phänomen liegt auch Farbeffekten in der Natur zugrunde, wie sie z. B. bei den Flügeln von Käfern beobachtet werden. Temperatur, Druck, elektrische Felder, magnetische Felder, Verunreinigungen und andere Effekte beeinflussen die Ganghöhe der Helix und führen somit zu unterschiedlichen Farbänderungen^[5e]. In Tabelle 1 sind einige Beispiele thermotroper Flüssigkristalle zusammengestellt.

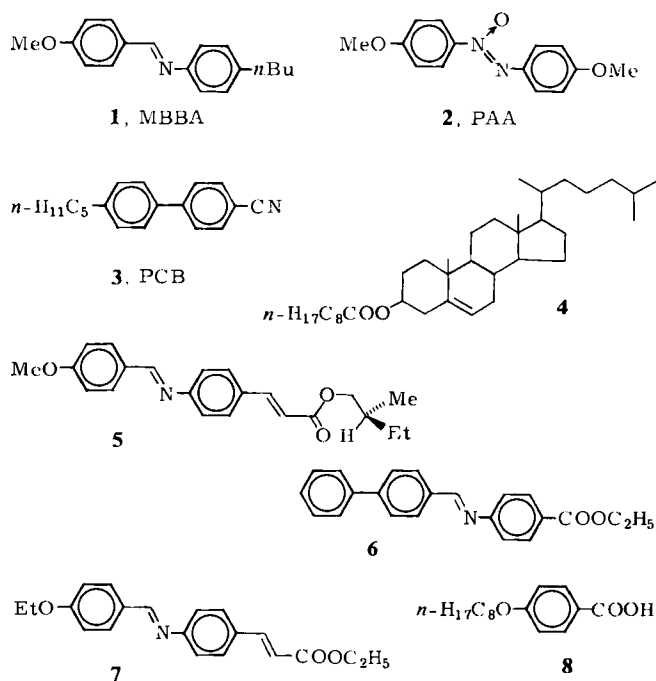


Tabelle 1. Beispiele thermotroper Flüssigkristalle [5h, 7] (vgl. Abb. 1).

Verbindung	Flüssig-kristalliner Bereich [°C]	Flüssig-kristalline Phase [a]
1 4-Butyl- <i>N</i> -(4-methoxybenzyliden)anilin (4-Methoxybenzyliden-4'-butylanilin, MBBA)	21–47	nematisch
2 4,4'-Dimethoxyazoxybenzol (<i>p</i> -Azoxyanisole, PAA)	118.2–135.3	
3 4'-Pentyl-4-biphenylcarbonitril (4-Pentyl-4'-cyanbiphenyl, PCB)	22.5–35.5	
4 Cholesteryl-nonanoat	147–179	cholesterisch
5 (–)-(2-Methylbutyl)-4-(4-methoxybenzylidenamino)cinnamat	76–125	
6 Ethyl-4-(4-biphenylmethylidenamino)benzoat	121–131	smektisch A
7 Ethyl-4-(4-ethoxybenzylidenamino)cinnamat	77–116	smektisch B
8 4-Octylbenzoesäure	108–147	smektisch C

[a] Smektisch A, B bzw. C: Längsachsen der Moleküle rechtwinklig (A, B) bzw. schiefwinklig (C) zu den Schichtebenen, Zufallsanordnung (A, C) bzw. hexagonale Anordnung (B) innerhalb der Schichten.

Die Identifizierung von Mesophasen, d. h. den Phasen von Flüssigkristallen, schließt die Beobachtung des Schmelzvorgangs unter dem Polarisationsmikroskop und die Identifizierung der typischen doppelbrechenden Texturen ein^[5b]. Im einfachsten Fall erscheint der ganze Flüssigkristall optisch einheitlich. Moleküle können parallel – d. h. zu nematischen Phasen – ausgerichtet werden, indem man den Objektträger mit Polyvinylalkohol^[5a] oder einem Organosilan^[5f] behandelt und in einer Richtung reibt. Die Moleküle ordnen sich mit ihren Längsachsen bevorzugt in der Richtung des Reibens an. Helices in cholesterischen Phasen lassen sich auf diese Weise einheitlich mit der Achse senkrecht zur Trägeroberfläche ausrichten („planare Textur“). Die Farbe dieses Gebildes wird durch Bragg-artige Reflexionen an den sich periodisch wiederholenden Strukturelementen der cholesterischen Helix verursacht und kann ohne Polarisatoren beobachtet werden. Behandlung des Objektträgers mit einer oberflächenaktiven Substanz, z. B. *N*-Cetyltrimethylammoniumbromid, bewirkt dagegen eine senkrechte Ausrichtung der Moleküle. Nematische Flüssigkristalle, die nicht gleichmäßig ausgerichtet sind, erscheinen trüb.

Außerdem sei die Differentialthermoanalyse genannt, mit der Umwandlungstemperaturen und spezifische Wärmen bestimmt werden können.

2. Cholesterische Flüssigkristalle: Ganghöhe und Schraubungssinn

Um einen cholesterischen Flüssigkristall vollständig zu charakterisieren, müssen Ganghöhe und Schraubungssinn der Helix bestimmt werden.

1922 identifizierte *Friedel*^[4] den cholesterischen Schraubungssinn durch das Vorzeichen des reflektierten circular polarisierten Lichts – eine schwierige Messung bei cholesterischen Strukturen mit großer Ganghöhe. *Ferguson*^[8] ging 1966 von dem Helixmodell für cholesterische Strukturen aus, das *Oseen*^[10] und *de Vries*^[22] zur Deutung der experimentellen Beobachtungen von *Mathieu*^[9] vorgeschlagen hatten, und stellte fest, daß ein cholesterischer Flüssigkristall Licht der Wellenlänge λ_0 reflektieren kann, die direkt proportional der Ganghöhe p der Helix ist:

$$\lambda_0 = \bar{n} \cdot p$$

\bar{n} ist der mittlere Brechungsindex. Diese Gleichung gilt, wenn für die Messung ein paralleler Lichtstrahl, der sich parallel zur Helixachse fortpflanzt, verwendet wird. Die letztgenannte Bedingung wird von cholesterischen Phasen mit planarer Textur leicht erfüllt. Mehrere Abhandlungen^[11–14] berichteten über Ganghöhen-Bestimmungen durch diese Methode (Messung der Reflexionswellenlänge).

Baessler und *Labe*^[15] schlugen vor, statt des reflektierten Lichts das durchfallende Licht zu messen. Diese Variante ist im IR-Bereich für cholesterische Strukturen mit großer Ganghöhe (0.5 bis 5 μm) besonders wertvoll, denn Messungen des Reflexionsvermögens sind dort erschwert.

Auch chiroptische Techniken wurden zur Ganghöhen-Bestimmung benutzt. Für cholesterische Strukturen mit

kleiner Ganghöhe bestimmten *Stegemeyer* et al.^[16–20] die Reflexionswellenlänge, indem sie die Änderung der optischen Drehung mit der Wellenlänge (Optische Rotationsdispersion, ORD) verfolgten; diesen Effekt hatte *de Vries*^[22] theoretisch vorhergesagt.

Für induziert-cholesterische Phasen mit Ganghöhen um 10^{-1} – 10^{-2} μm schlugen *Schrader* et al.^[23,24] vor, die Infrarot-Rotationsdispersion (IRD) zu untersuchen, weil die Reflexionsbande in diesen Fällen im IR-Bereich liegt: Ein positiver Reflexions-Cotton-Effekt zeigt eine linksgängige helicale Struktur an und umgekehrt.

Schließlich fanden *Saeva* et al.^[25–27], daß achirale Moleküle (wie MBBA 1, Naphthalin oder Pyren), in einer cholesterischen Phase aufgelöst, einen ihren Absorptionsbanden entsprechenden induzierten Circular dichroismus (ICD) zeigen können. Dieser ICD hängt nicht vom Circular dichroismus der Ganghöhenbande (Reflexionsbande) der cholesterischen Phase ab. Das Vorzeichen des durch Flüssigkristalle induzierten Circular dichroismus (LCICD) wird jedoch von der Lage der Ganghöhenbande (λ_0) relativ zur Absorptionswellenlänge bestimmt^[27]. Für induziert-cholesterische Phasen, deren Ganghöhenbande im IR-Bereich liegt, sind die Vorzeichen von ICD und Ganghöhen-CD immer entgegengesetzt, aber beide abhängig vom Schraubungssinn der Helix: Eine positive ICD-Bande entspricht einer rechtsgängigen Helix.

Für alle diese spektroskopischen Messungen muß der Flüssigkristall planar ausgerichtet sein (Helixachse senkrecht zur Platte), und wegen der extremen Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe müssen thermostatisierte Zellen verwendet werden.

Die anderen Techniken, mit denen sich Ganghöhe und Schraubungssinn von cholesterischen Phasen bestimmen lassen, basieren auf der Polarisationsmikroskopie. Diese Techniken zeichnen sich meistens durch Einfachheit und sehr geringen Materialbedarf aus.

Einige dieser Methoden sind Modifikationen der Grandjean-Cano-Methode^[28,29], die sich auf die Beobachtung von Linien in keilförmigen cholesterischen Proben stützt. Eine sehr einfache Zelle für diese Bestimmung haben *Berthault*, *Billard* und *Jacques*^[30a,b] beschrieben. Wenn eine dünne Schicht eines cholesterischen Flüssigkristalls, die in planarer Anordnung (Helixachse senkrecht zu einer der Platten) in einer keilförmigen Zelle vorliegt, unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet wird, erscheinen dunkle Linien (die Grandjean-Cano-Stufen) und helle Linien im gleichen Abstand. Die Entfernung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Grandjean-Cano-Stufen ist gleich der halben Ganghöhe. Wenn man nun monochromatisches, linear polarisiertes Licht (Wellenlänge größer als die Reflexionswellenlänge) verwendet, und wenn sich beim Drehen des Analysators im Uhrzeigersinn die Extinktionszone zur größeren Schichtdicke hin ausbreitet, liegt eine rechtsgängige Helix vor. Diese Methode wurde auch von *Gerber* beschrieben^[30c].

Hepke und *Oestreicher*^[31,32] verwendeten eine sphärische Linse des cholesterischen Flüssigkristalls auf einer Glasplatte. In der sphärischen Linse muß für eine konzentrische planare Anordnung der Moleküle gesorgt werden. Unter solchen Bedingungen sind die Grandjean-Cano-Linien spiralförmig; der Schraubungssinn der Helix kann direkt aus ihrer Händigkeit erhalten werden. Die Ganghöhe

geht wie bei der konventionellen Cano-Methode aus dem Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Linien hervor.

Die Tröpfchen-Methode^[33] bietet ebenfalls eine sehr einfache Möglichkeit zur Ganghöhen-Bestimmung. Man stellt eine Emulsion aus einer kleinen Menge eines cholesterischen Flüssigkristalls und einer Flüssigkeit wie Glycerin her und betrachtet die Tröpfchen unter dem Polarisationsmikroskop. In jedem Tröpfchen tritt ein spiralförmiges Muster auf (Abb. 3a, b); die Spiralförmigkeit ist die Folge der Bedingungen an der Oberfläche des Tröpfchens^[34]. Das optische Muster kann auch aus einer Reihe konzentrischer Kreise bestehen. Gewöhnlich werden beide Muster beobachtet. Der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Linien ist gleich der halben Ganghöhe^[33].

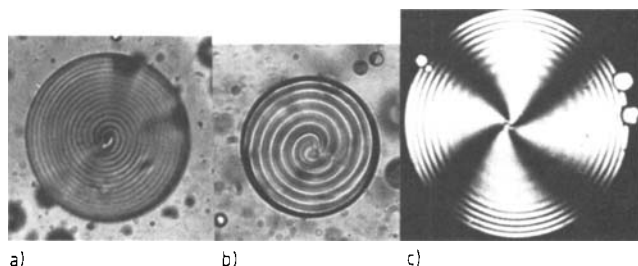


Abb. 3. Zur Tröpfchen-Methode. Tröpfchen einer Lösung des Diazocins **21** im nematischen Flüssigkristall Licristal Merck IX. Diese Tröpfchen bilden eine Emulsion mit Glycerin und werden mit gekreuzten Polarisatoren betrachtet. a) Optisch reines **21**, b) teilweise racemisiertes **21**, c) racemisches **21**. Licristal Merck IX besteht aus einer Mischung aromatischer Ester.

Die Bestimmung des Schraubungssinns der Helix durch die Tröpfchen-Methode^[35] beruht auf dem Befund, daß zwei cholesterische Phasen mit entgegengesetztem Schraubungssinn und gleicher Ganghöhe beim Mischen eine kompensierte nematische Phase ergeben und daß ein nematisches Tröpfchen ein charakteristisches optisches Muster zeigt^[33]. Mit gekreuzten Polarisatoren beobachtet man konzentrische Ringe und ein Extinktionskreuz, das sich dreht, wenn der Polarisator und der Analysator gemeinsam gedreht werden (Abb. 3c). Dieses Kreuz entspricht den Punkten an der Oberfläche des Tröpfchens, wo die optische Achse entweder zum Analysator oder zum Polarisator parallel ist. Man braucht jedoch zwei cholesterische Bezugsphasen mit entgegengesetztem Schraubungssinn^[35].

Auch die Kontakt-Methode basiert auf dem Vergleich mit cholesterischen Phasen mit bekanntem Schraubungssinn^[36–38]. Die Grenzfläche zweier cholesterischer Phasen mit gleichem Schraubungssinn zeigt im Mikroskop keine Diskontinuität in der Textur. Bei entgegengesetztem Schraubungssinn entsteht jedoch ein schmales Band mit nematischer Textur, das zwei cholesterische Bereiche trennt.

Schließlich können magnetische Resonanz-Techniken auf Flüssigkristalle angewendet werden^[39]. Wie *Gottarelli*, *Pedulli* und *Zannoni*^[40] zeigten, ermöglicht die EPR-Spektroskopie eine schnelle und zuverlässige Bestimmung sowohl der Ganghöhe als auch des Schraubungssinns von induziert-cholesterischen Mesophasen. Die verwendete Spinsonde war 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon-*N*-oxid.

3. Verdrillte nematische Phasen: Induktion der Bildung cholesterischer Phasen durch Zusatz chiraler Verbindungen zu nematischen Phasen

Vor über 60 Jahren beschrieb *Friedel*^[4] die enge Beziehung zwischen nematischen und cholesterischen Flüssigkristallen: Kleine Anteile einer chiralen Verbindung, Cholesterylbenzoat, die in einer nematischen Phase aufgelöst werden, induzieren die Bildung einer cholesterischen Phase. Die nächste Abhandlung über dieses Thema erschien beinahe 50 Jahre später. *Buckingham* et al.^[41] zeigten darin, daß sich eine nematische Phase kontinuierlich in eine cholesterische Phase umwandeln läßt, wenn man kleine Anteile chiraler Verbindungen wie D-Weinsäure zusetzt, die selbst keine Mesophase bilden.

Seit *Buckingham*s Beitrag erschienen zahlreiche Veröffentlichungen über induziert-cholesterische Phasen. Zwei Konzepte für die Verdrillung nematischer Phasen wurden gleichzeitig entwickelt: *Baessler* und *Labes*^[42] verwendeten chirale Verbindungen, die selbst cholesterische Flüssigkristalle bilden, und *Stegemeyer* et al.^[16] gingen von chiralen Verbindungen aus, die selbst keine Flüssigkristalle bilden.

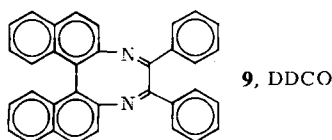
Eine molekularstatistische Theorie der cholesterischen Phase und der Verdrillungsstärke, mit welcher optisch aktive Verbindungen auf nematische Flüssigkristalle einwirken können, veröffentlichte *Goosens*^[21] 1971. Diese Theorie ist noch immer von Bedeutung (vgl. z. B. ^[20d, 48]).

Baessler und *Labes*^[42] verwendeten einen kompensierten nematischen Flüssigkristall, d. h. eine Mischung zweier cholesterischer Flüssigkristalle mit entgegengesetztem Schraubungssinn (Cholesterylchlorid (CC), rechtsgängig, und Cholesterylmyristat (CM), linksgängig). Die extreme Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe ermöglicht es, exakte Kompensation, d. h. eine nematische Phase, durch kleine Temperaturänderungen zu erreichen^[43, 44].

Sackmann et al.^[43] sowie *Baessler* und *Labes* et al.^[44] untersuchten zum ersten Mal die Verdrillungsstärke β , d. h. die Fähigkeit chiraler Verbindungen, nematische Flüssigkristalle in cholesterische Phasen umzuwandeln, am Beispiel mehrerer Steroide im kompensierten nematischen Flüssigkristall aus CC und CM. Sie zeigten, daß die Konzentration des gelösten optisch aktiven Stoffes umgekehrt proportional zur Ganghöhe der Helix ist. Für eine Reihe von Cholesteryl-fettsäureestern nimmt die Verdrillungsstärke mit abnehmender Zahl der C-Atome in der Acylgruppe ab. Die Helix der induziert-cholesterischen Phase ändert aber den Schraubungssinn, wenn die Acyloxygruppe durch Cl, Br oder OH ersetzt wird^[45]. Dieser Befund zeigt, daß der induzierte Schraubungssinn nicht nur von der Chiralität des Moleküls, sondern bei gleicher absoluter Konfiguration auch von der Art der Substituenten abhängt. Das erste Modell, um den Mechanismus der Verdrillung zu erklären, wurde von *Baessler*, *Laronge* und *Labes* vorgeschlagen^[44]; sie hielten die Seitenkette in $\beta\beta$ -Position des Steroidgerüsts für ausschlaggebend. Ähnliche Ergebnisse wurden mit Alkyl-cholesteryl-kohlensäureestern erhalten^[46]. Die Verdrillungsstärke erreicht mit zunehmender Kettenlänge rasch eine Sättigung, in Einklang mit dem Modell, das diese Verdrillung der effektiven Länge der Alkylkette zuschreibt.

Nakagiri et al.^[47] untersuchten die Ganghöhe in Mischungen von nematischem und cholesterischem Material (4-(4-Methoxybenzylidenamino)phenylacetat bzw. Cholesterylpropionat) in Abhängigkeit von der Konzentration des cholesterischen Materials. Sie fanden, daß die Ganghöhe der Helix nur bei niedriger Konzentration dem Molenbruch des cholesterischen Materials umgekehrt proportional ist. Diesen Befund konnten *Stegemeyer et al.*^[20a] sowie *Dekker et al.*^[49] für eine breite Auswahl von Komponenten bestätigen. Die Abhängigkeit der Verdrillungsstärke vom Molenbruch x der zugesetzten optisch aktiven Verbindungen (die für sich cholesterische Flüssigkristalle bilden) kann nur bei niedrigen Konzentrationen als linear betrachtet werden.

Wir kommen nun zu den Verdrillungsstärken optisch aktiver Verbindungen, die keine Flüssigkristalle bilden. Der erste Bericht stammt von *Stegemeyer et al.*^[16, 19], die fanden, daß die nematische Phase von MBBA **1** durch (–)-Menthol in eine cholesterische Phase umgewandelt wird. *Stegemeyer et al.*^[17, 18] zeigten auch, daß eine chirale Verbindung ohne asymmetrische Kohlenstoffatome, z. B. das Diazocin **9**, ebenfalls dazu fähig ist. Beide Enantiomere von **9** ergaben cholesterische Phasen mit jeweils entgegengesetztem Schraubungssinn; die Ganghöhe war viel größer als im Falle von (–)-Menthol.



Nach dieser Veröffentlichung begannen mehrere Gruppen mit einer quantitativen Untersuchung der Verdrillungsstärken optisch aktiver Verbindungen, um mehr Informationen über die Faktoren zu erhalten, die die Verdrillungen steuern. Induziert-cholesterische Phasen sind durch die Anwesenheit chiraler Gastmoleküle in einer nematischen Wirtphase charakterisiert. Der Anteil der chiralen Komponente muß klein sein (< 10 Mol-%), um eine lineare Änderung der Helix-Ganghöhe mit der Konzentration zu bekommen. Unter solchen Bedingungen ist die Verdrillungsstärke β_M definiert als:

$$1/p = \beta_M \cdot c$$

Die Helix-Ganghöhe p ist der Konzentration c des gelösten Stoffes umgekehrt proportional.

Bei diesen niedrigen Konzentrationen sind die chiralen Moleküle in einer Matrix nicht-chiraler Moleküle isoliert. Folglich wird die helicale Struktur nur durch die Wechselwirkung der chiralen Moleküle mit den Lösungsmittelmolekülen induziert.

Finkelmann und Stegemeyer^[20c] untersuchten die Verdrillungsstärke β_M als Funktion des „Chiralitätscharakters“ der Gastmoleküle. Sie bestimmten die Ganghöhen p mit der Grandjean-Cano-Methode und β_M aus den Steigungen der Auftragungen $1/p$ gegen den Molenbruch x (in Mol-%). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2 ermöglicht mehrere allgemeine Feststellungen:

- Die stärkste Verdrillung wird durch die inhärent dissymmetrische Verbindung **9** (DDCO) (Ganghöhe

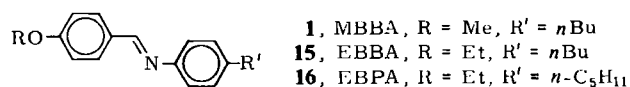
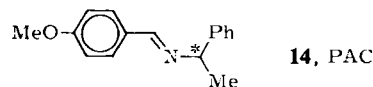
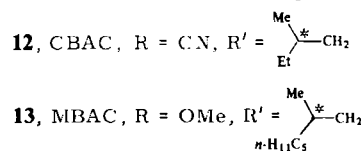
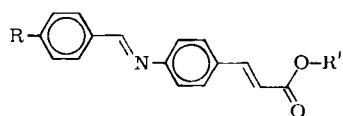
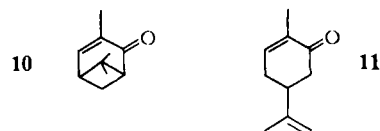


Tabelle 2. Verdrillungsstärken β_M von chiralen Verbindungen [20c]. Die Tabelle enthält keine Angaben über den Schraubungssinn.

Chirale Verbindung	Nematische Phase	β_M [$\mu m^{-1} \cdot mol^{-1}$]
10 (–)-Verbenon	1 MBBA	0.1
L-(–)-Amylalkohol	1 MBBA	0.2
D-Amylacetat	1 MBBA	0.4
(+)-2-Octanol	15 EBBA	0.5
	ZLI 304 [a]	0.5
D-Amylbenzoat	1 MBBA	0.8
	1 MBBA	1.0
11 (–)-Carvon	16 EBPA	1.6
	15 EBBA	1.9
(–)-Menthol	1 MBBA	2.2
11 (–)-Carvon	1 MBBA	2.3
	16 EBPA	3.2
12 CBAC	15 EBBA	3.3
	1 MBBA	3.5
Cholesterylchlorid (CC)	1 MBBA	9.3
Cholesterylpropionat (CP)	16 EBPA	12.2
Cholesteryl[2-(2-ethoxyethoxy)-ethyl]carbonat (CEEC)	15 EBBA	12.4
Cholesterylpropionat (CP)	15 EBBA	13.5
	1 MBBA	15
α -Phenylethylamin (PEA)	1 MBBA	15.3
14 PAC	1 MBBA	17.1
	ZLI 304 [a]	17.8
13 MBAC	1 MBBA	19.4
9 DDCO	1 MBBA	32

[a] Mischung aus Azoxybenzolen (Merck).

$p = 1.5 \mu m$, $x = 0.02$), die schwächste durch Verbenon **10** induziert ($p = 132 \mu m$, $x = 0.065$).

- Cholesterinderivate und chirale Verbindungen, die ihrerseits Mesophasen bilden, zeigen höhere Verdrillungsstärken als kleine Moleküle mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

- Die überraschend hohe Verdrillungsstärke von α -Phenylethylamin ist wahrscheinlich auf Amin-Austausch mit der nematischen Schiff-Base **1** zurückzuführen^[50]; dieser Befund ist mit dem β_M -Wert von **14** in **1** in Einklang.

- Helicale Strukturen cholesterischer Systeme, deren Bildung durch Cholesteryl ester induziert wird, sind viel

stärker verdreht, als es durch Wechselwirkungen zwischen chiralem Molekül und Wirt erreicht werden kann (Ganghöhe $p \approx 0.2 \mu\text{m}$).

- Der Einfluß der nematischen Wirtphasen auf die Induktion der Helixstruktur ist ziemlich klein und nimmt innerhalb der Reihe EBPA < EBBA < MBBA zu. Allerdings sind diese Wirtphasen einander recht ähnlich.
- Der „Chiralitätscharakter“ des Gastmoleküls hängt nicht in einfacher Weise mit seiner optischen Drehung zusammen. **9** (DDCO) hat sicherlich den höchsten Drehwert ($[\alpha]_D + 2000$) und auch die höchste Verdrehungsstärke; der β_M -Wert von Carvon **11** übersteigt jedoch den von Verbenon **10** um einen Faktor 20, während der Drehwert von Verbenon ($[\alpha]_D + 237$) höher als der von Carvon ($[\alpha]_D + 62.2$) ist. Geometrische Faktoren spielen wahrscheinlich ebenfalls eine Rolle.

Nematische Azobenzolderivate vom Typ **17** mit asymmetrischen Seitenketten wurden systematisch untersucht^[51], um den Einfluß der Struktur auf die Ganghöhe und den Schraubungssinn der Helix kennenzulernen. Einige der Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

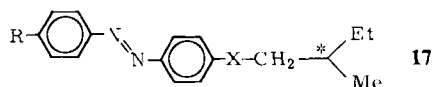


Tabelle 3 [51]. Ganghöhen p , Verdrehungsstärken β und Schraubungssinn von Mischungen aus 20 Gew.-% chiralem Azobenzolderivat **17** und 80 Gew.-% nematischem Flüssigkristall Merck N 5. Dieser Flüssigkristall besteht aus einem eutektischen Gemisch von Azoxyverbindungen..

R	X	p [μm]	β [a]
OMe	—	+0.45	+11.1
OEt	—	+0.46	+10.9
O- π Pr	—	+0.48	+10.2
O- π Bu	—	+0.52	+9.6
O- π -C ₅ H ₁₁	—	+0.59	+8.5
O- π -C ₆ H ₁₃	—	+0.62	+8.1
O- π -C ₈ H ₁₇	—	+0.61	+8.2
OCH ₂ -CHMeEt	—	+0.65	+7.7
OCH ₂ -CHMeEt	-O-	-1.06	-4.7
CH ₂ -CHMeEt	—	+0.28	+7.9
OEt	-CH ₂ -	-0.57	-8.8

[a] Die Verdrehungsstärken $\beta = 1/(0.2p)$ beziehen sich auf Konzentrationen in g/100 g und nicht in mol/L. Ein positives Vorzeichen weist auf eine rechtsgängige Helix hin und umgekehrt. Die Ganghöhen wurden durch die Grandjean-Cano-Methode und der Schraubungssinn aus dem Vorzeichen der optischen Drehung im Sichtbaren bestimmt.

Zu Tabelle 3 sei folgendes angemerkt:

- Im oberen Teil nehmen die Ganghöhen schrittweise mit der Kettenlänge zu, wie es auch bei Cholesteryl-estern^[42,45,46] in kompensierten nematischen Phasen und bei optisch aktiven Naphthoxyalkancarbonsäuren in Tolanen und aromatischen Estern beobachtet wurde^[30].
- Im unteren Teil ändert sich der Schraubungssinn der Helix, wenn eine 2-Methylbutyl- durch eine 2-Methylbutoxy-Seitenkette oder beide Seitenketten durch eine Ethoxy- und eine 3-Methylpentyl-Seitenkette ersetzt werden. Dies läßt darauf schließen, daß der Schraubungssinn von der Zahl der Atome in der Seitenkette abhängt und nicht nur von der Chiralität – ein Befund, der von Gray et al.^[38] an nicht-steroiden cholesterischen Flüssigkristallen bestätigt wurde.

Wir haben die Verdrehungsstärke optisch aktiver Verbindungen in Abhängigkeit von der Struktur nematischer Flüssigkristalle näher erforscht^[52]. Die Ganghöhen wurden durch die Tröpfchen-Methode bestimmt. Tabelle 4 gibt die Verdrehungsstärken des optisch aktiven Ketons **18** in mehreren nematischen Phasen an. Die Befunde legen nahe,

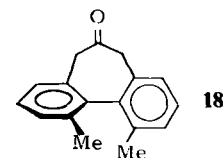


Tabelle 4. Verdrehungsstärken β von 4,5-Dimethyl-9,11-dihydrodibenzol[a,c]cycloheptan-10-on **18** in nematischen Flüssigkristallen [52]. **18**: $[\alpha]_D^{25} + 617$. MBAB: 4-Butyl-4'-methoxyazoxybenzol; Tolane: 52.5% 1-(4-Methoxyphenylalkinyl)-4-pentylbenzol und 47.5% 1-(4-Heptylphenylalkinyl)-4-propoxybenzol. Die Tabelle enthält keine Angaben über den Schraubungssinn.

	MBAB	Nematische Phase MBBA 1	Tolane	PCB 3
β [a]	9.3	10.2	10.4	15.2
β_M [b]		8.8		13.5

[a] [μm^{-1} (Gew.-%)⁻¹]. [b] [μm^{-1} (Mol.-%)⁻¹].

daß es eine enge Beziehung zwischen der Struktur der Wirt- und der der optisch aktiven Gastverbindung gibt. Die Verdrehungsstärken sind höher, wenn die Strukturen einander ähneln: Ein chirales überbrücktes Biphenyl wie **18** hat in einer biphenylartigen nematischen Phase wie PCB eine höhere Verdrehungsstärke. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, zeigen Moleküle mit nur einem asymmetrischen Kohlenstoffatom hohe β_M -Werte, wenn sie eine starke strukturelle Ähnlichkeit mit MBBA **1** aufweisen; dies gilt für PAC **14**, MBAC **13** und α -Phenylethylamin (nach Amin-Austausch mit dem Solvens).

Wir untersuchten ebenfalls die Verdrehungsstärken der optisch aktiven Diazocine **19–23** in MBBA **1**^[53]. Tabelle 5

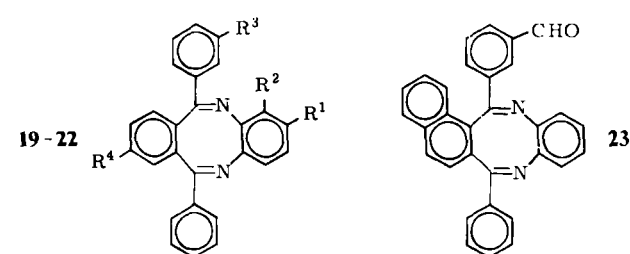


Tabelle 5. Verdrehungsstärken β der Diazocine **19–23** sowie einiger Vergleichsverbindungen in MBBA **1** [53]. CP=Cholesterylpropionat. Die Tabelle enthält keine Angaben über den Schraubungssinn.

Chirale Verbindung	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	$[\alpha]_D$	β [a]	β_M [b]
(-)-Menthol						3	1.7
18					+617	10.2	8.8 [c]
CP						8.4	13.9
19	H	H	H	CHO	-33	11	15.9
20	H	CHO	H	H	+242	12	17.3
21	CHO	H	H	H	+277	16	23.1
9							32 [49]
22	H	H	CHO	H	-43	30	43.4 [d]
23					+154	27	44

[a] [μm^{-1} (Gew.-%)⁻¹]. [b] [μm^{-1} (Mol.-%)⁻¹]. [c] β_M in PCB **3**: 13.5. [d] β_M in PCB **3**: 23.2.

gibt die Ergebnisse einschließlich unserer Werte für (–)-Menthol und Cholesterylpropionat (CP) an, die mit den Werten von *Stegemeyer et al.*^[20c] (Tabelle 2) gut übereinstimmen. Tabelle 5 zeigt, daß Diazocine in MBBA sehr große Verdrillungsstärken haben und daß die Position der Aldehyd-Funktion, welche die Asymmetrie des Moleküls hervorruft, sehr wichtig ist: R³ scheint den größten Einfluß zu haben. Zusätzlich ist angegeben, daß die Verdrillungsstärke des Diazocins **22** in PCB **3** nur halb so groß wie in MBBA **1** ist, während es sich beim Biphenylketon **18** umgekehrt verhält.

Diese Befunde legen wiederum nahe, daß eine enge Struktur analogie zwischen dem chiralen Gast und dem nematischen Wirt notwendig ist, um eine größere Verdrillung zu erreichen, wahrscheinlich weil eine bessere Anordnung der Moleküle eine bessere Chiralitätsübertragung ermöglicht. Abbildung 4 zeigt die Strukturähnlichkeit zwischen Diazocinen und MBBA, die auf die wannenartige Konformation des achtgliedrigen Heterocyclus zurückzuführen ist.

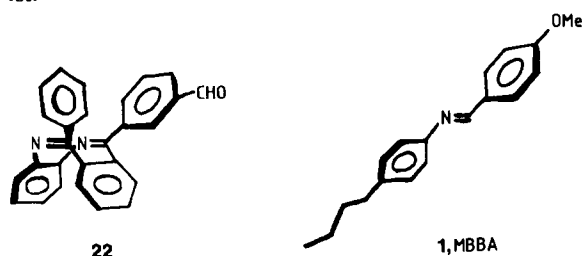


Abb. 4. Struktur analogie zwischen Diazocinen wie **22** und MBBA **1**.

Die Verdrillungsstärken von Steroiden hängen ebenfalls stark von der Struktur des nematischen Wirts ab^[54]. Wie der Vergleich unserer Ergebnisse mit denen in einer kompensierten nematischen Phase (Mischung aus Cholesterylchlorid und Cholesterylmyristat)^[42,45,46] ergab, zeigen Cholesterylster in PCB **3** keine signifikante Variation der β_M -Werte mit der Kettenlänge ($\beta_M = -9.1$ bis $-9.7 \mu\text{m}^{-1}$ (Mol-%)⁻¹), wohl aber in der Steroid-Phase ($\beta_M = +2$ bis -7.5). Die Verdrillungsstärken sind in anderen nematischen Phasen sogar noch höher^[35]: Für Cholesterylmyristat beträgt β_M in MBBA **1** -25.2 und in MBAB (4-Butyl-4'-methoxyazobenzol) -16.7 .

Schließlich zeigten Cholestadiene **24** mit verschiedenen substituierten Arylgruppen an C-3 eine interessante Änderung des Helix-Schraubungssinns in aromatischen nematischen Phasen^[54] (Tabelle 6).

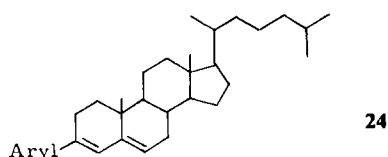


Tabelle 6. Verdrillungsstärken β_M von 3-Arylcholestadienen **24** in aromatischen nematischen Phasen [54]. MBAB = 4-Butyl-4'-methoxyazobenzol.

Aryl	PCB 3	$\beta_M [\mu\text{m}^{-1} \text{mol}^{-1}]$ MBBA 1	MBAB
2-Me-C ₆ H ₄	-3.2	- 1.7	-2.7
4-Me-C ₆ H ₄	+6.8	+12	+5.1
4-MeO-C ₆ H ₄	+8.1	+15.6	+2.7
4-Ph-C ₆ H ₄	+8.2	+ 7	+3.1

Während alle Cholesterylster in diesen aromatischen nematischen Phasen linksgängige Helices zeigten, beobachteten wir mit 3-Arylcholestadienen rechtsgängige Verdrillungen, wenn der aromatische Ring keinen *o*-Substituenten enthielt. Daher scheint die Coplanarität des aromatischen Rings und der Doppelbindungen im Steroidteil, mit anderen Worten die *Konformation des Moleküls, ebenfalls ein wichtiger Faktor zu sein.*

Zusammengefaßt ergibt sich folgendes:

- Ein kleiner Anteil einer optisch aktiven Verbindung verdrillt jeden nematischen Flüssigkristall zu einer cholesterischen Phase.
- Zwei Enantiomere verdrillen eine nematische Phase zu cholesterischen Phasen mit entgegengesetztem Schraubungssinn.
- Die sich ergebende Ganghöhe ist umgekehrt proportional zur Konzentration der optisch aktiven Verbindung und zu deren optischer Reinheit (wenigstens bei niedrigen Konzentrationen).
- Größe und Vorzeichen der Verdrillungsstärke einer optisch aktiven Verbindung in einer nematischen Phase resultieren aus Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel.

Daher ist außer geometrischen Faktoren, Struktur analogien zwischen Gast- und Wirtverbindung sowie konformativen Faktoren auch der Chiralitätstyp sehr wichtig. Wie *Jacques et al.*^[30b,55] zeigen konnten, haben kugelförmige Moleküle wie Campher und Verbenon oder kleine Moleküle mit einem einzigen asymmetrischen Kohlenstoffatom^[49,56,57] im allgemeinen sehr kleine Verdrillungsstärken. Bei Derivaten solcher Verbindungen, die eine ähnliche Struktur wie die Moleküle der nematischen Phase haben, ist die Verdrillungsstärke höher^[56]. Inhärent dissymmetrische Verbindungen wie Biphenyl- und Diazocinderivate weisen hohe Verdrillungsstärken auf, wenn eine geeignete nematische Phase verwendet wird und wenn die geometrischen Faktoren kompatibel sind (β -Werte von Spiroverbindungen sind sehr niedrig^[58]). Der Schraubungssinn hängt nicht nur von der absoluten Konfiguration der Verbindung ab. In einer gegebenen Reihe von Verbindungen mit gleicher Chiralität kann die Händigkeit der Verdrillung durch geometrische Faktoren, durch konformative Faktoren oder durch Verwendung einer andersartigen nematischen Phase modifiziert werden.

4. Anwendungen von Flüssigkristallen für Chiralitätsuntersuchungen

Die extreme Empfindlichkeit von nematischen Flüssigkristallen gegenüber optisch aktiven Verbindungen ermöglicht es, stereochemische Informationen durch Erzeugung induziert-cholesterischer Flüssigkristalle zu erhalten.

4.1. Nachweis sehr kleiner optischer Aktivitäten

Ein cholesterischer Flüssigkristall ist durch eine ausgeprägte Chiralität seiner Makrostruktur charakterisiert. Daher kann optische Aktivität, die durch polarimetrische Methoden nicht nachweisbar ist, weil Materialmenge und/oder Drehvermögen zu klein sind, durch das Phänomen der Induktion einer cholesterischen Mesophase verstärkt

werden. Die induziert-cholesterische Phase kann dann selbst im Falle großer Ganghöhen leicht durch die Grandjean-Cano-Methode, die Tröpfchen-Methode, durch IRD (Infrarot-Rotationsdispersion) oder sogar durch mikroskopische Messung des Drehvermögens identifiziert werden^[59].

Diese Methode wurde bereits 1968 von Jacques et al.^[55] benutzt, um die spontane Trennung von Konglomeraten zu verfolgen.

Korte^[60a] konnte an induziert-cholesterischen Phasen durch IRD die optische Aktivität von 3 µg Tyrosinmethylester nachweisen. Er zeigte auch, daß sich 70 µg optisch aktives Cyclophosphamid, ein Cytostaticum, leicht durch IRD seiner Lösung in 4-Butyl-4'-methoxyazoxybenzol nachweisen ließen. Dieser Befund könnte die Untersuchung des Metabolismus von Cyclophosphamid erleichtern. Zum Vergleich: Für polarimetrische Untersuchungen ist hundertmal mehr Material erforderlich (gesamter 24h-Urin des Patienten). Eine ähnliche Methode schlugen Gottarelli et al.^[60b] kürzlich zur Bestimmung von Heroin-Spuren vor.

Gottarelli et al.^[61] verwendeten induziert-cholesterische Flüssigkristalle, um durch Deuterium-Substitution erhaltene chirale Verbindungen zu charakterisieren. Solche Spezies zeigen gewöhnlich sehr niedrige optische Drehungen. Die Verdrillungsstärken dieser chiralen deuterierten Verbindungen waren klein (Tabelle 7) – ungefähr zwei Größenordnungen kleiner als bei chiralen sekundären Alkoholen – doch konnten Ganghöhen und Schraubungssinn der Helices in den induziert-cholesterischen Phasen durch die Grandjean-Cano-Methode bestimmt werden.



Tabelle 7. Verdrillungsstärken β_M chiraler deuterierter Verbindungen vom Typ 25 und ent-25 in einer 1:1-Mischung aus MBBA 1 und EBBA 15.

R	R'	β_M [$\mu\text{m}^{-1} \text{mol}^{-1}$]	
		25	ent-25
Ph	OCOC ₆ H ₄ NO ₂ -p	+0.093	-0.096
PhCH ₂ CH ₂	OH	+0.079	-0.075
Ph	CH ₂ NMeCOPh	-0.113	+0.109

Beide Enantiomere ergaben immer β_M -Werte mit entgegengesetztem Vorzeichen. Der Schraubungssinn wechselt trotz gleicher absoluter Konfiguration. – Die Methode erfordert nur zwei Tropfen Flüssigkristall und eine sehr kleine Menge der chiralen Verbindung.

4.2. Bestimmung von Racemisierungsbarrieren

Die Ganghöhe induziert-cholesterischer Phasen ist der Konzentration des gelösten optisch aktiven Stoffes und dessen Enantiomerenreinheit r umgekehrt proportional^[71]:

$$1/p = \beta_M \cdot r \cdot c$$

Demnach sollte es möglich sein, die Kinetik^[62a] der thermischen Racemisierung optisch aktiver Verbindungen zu bestimmen, indem man mit ihnen die Bildung einer cholesterischen Mesophase induziert und die Ganghöhenvariation

als Funktion der Zeit mißt. Je größer die Verdrillungsstärke der chiralen Verbindung ist, desto weniger Material wird zur Untersuchung gebraucht. Die Wirtphasen müssen bei Raumtemperatur nematisch und stabil bei der Racemisierungstemperatur sein, da die Racemisierung in isotroper Phase geschieht.

Wir untersuchten zuerst die Racemisierung des Diazocins 21, die durch Inversion des achthgliedrigen Heterocyclus zustandekommt^[62b]. Die durch die Tröpfchen-Methode bestimmte Ganghöhenvariation bewegt sich während der Racemisierung in einem typischen Beispiel von 5–50 µm. Die nematische Phase war eine Mischung aromatischer Ester (Licristal Merck IX, nematisch zwischen -20 und +60°C). Die Racemisierung, eine Reaktion erster Ordnung, folgt der Beziehung

$$\ln(1/p) = -2kt + \ln(1/p_0)$$

p_0 ist die Ganghöhe im Ausgangsmaterial. Die Freie Aktivierungsenthalpie für die Racemisierung, ΔG^\ddagger , beträgt 39 ± 1 kcal/mol bei 188°C. Dieser Wert ist mit der NMR-spektroskopisch ermittelten Barriere in Einklang^[63].

Diese Methode zur Bestimmung von Racemisierungsbarrieren weist zwei Hauptvorteile auf:

- Es werden nur kleine Mengen an optisch aktivem Material benötigt (weniger als 10 mg).
- Die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten aus Ganghöhenvariationen ist sehr genau. Die Ganghöhen werden durch die Tröpfchen-Methode ermittelt. Es ist nicht notwendig, exakte Mengen einzuwiegen (hauptsächliche Fehlerquelle bei der polarimetrischen Methode).

In Tabelle 8 sind neue Ergebnisse zusammengestellt, die wir an optisch aktiven Atropisomeren erhielten. Der weite Temperaturbereich sei besonders hervorgehoben.

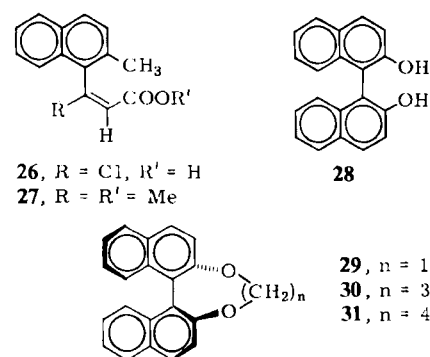


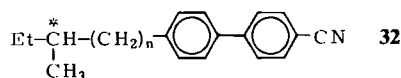
Tabelle 8. Racemisierungsbarrieren von Atropisomeren aus Ganghöhenänderungen in Flüssigkristallen.

Verb.	Nemat. Phase	T_{rac} [°C]	k_{rac} ($\cdot 10^{-6}$)	ΔG^\ddagger [kcal/mol]	Lit.
26	MBAB [a]	80	21	28	[64, 65]
27	PCB 3	103	12	30.5	[65]
		132	185		[67]
28	1052 [b]	201	46	37.5	[68]
29	1052 [b]	181	787	33.4	[65]
		158.5	125	33.2	[68]
30	1052 [b]	298	3580	40.5	[68]
		264.5	99	41.9	[68]
31	1052 [b]	298	132	44.2	[68]
		264.5	15	43.9	[68]

[a] 4-Butyl-4'-methoxyazoxybenzol (Licristal Merck IV). [b] Nematische Phase Merck 1052, binäres Eutektikum aromatischer Ester.

4.3. Bestimmung absoluter Konfigurationen

Die Zugabe von Enantiomeren zu nematischen Flüssigkristallen ergibt cholesterische Phasen von entgegengesetztem Schraubungssinn. Wie lange bekannt^[42], erhält man mit Cholesterylestern links- und mit Cholesterylchlorid rechtsgängige cholesterische Phasen. *Gray* und *McDonnell*^[38] berichteten, daß bei Flüssigkristallen aus den optisch aktiven Biphenylderivaten **32**, die ein chirales Zentrum in der Seitenkette haben, der helicale Schraubungssinn nicht in einfacher Weise mit der absoluten Konfiguration korreliert werden kann. (*S*)-**32** mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen zwischen dem asymmetrischen Zentrum und dem Benzolring ergab eine rechtsgängige Helix, während bei ungerader Anzahl eine linksgängige Helix entstand. (Dies gilt auch, wenn einige CH₂-Gruppen durch Sauerstoffatome ersetzt sind.) Wir fanden auch^[54], daß das gleiche Enantiomer in verschiedenen nematischen Phasen entgegengesetzte Verdrillung bewirken kann, wahrscheinlich durch konformative Effekte, die auf die Substituenten zurückzuführen sind.



Daher erfordert die Verwendung von Flüssigkristallen zur Bestimmung der absoluten Konfiguration gelöster optisch aktiver Stoffe aus dem Schraubungssinn der resultierenden cholesterischen Helix noch eine weit bessere Kenntnis des Verdrillungsmechanismus. *Saeva*^[69] erkannte dies als erster. Er gab die Verbindungen (*S*)-**33**, (*S*)-**34**, (*R*)-**35** und (*S*)-**36**, die ein einfaches chirales Zentrum bekannter Konfiguration enthalten, zu den nematischen Mesophasen MBBA **1** und BPC [Butyl-[4-(4-ethoxy-phenoxy-carbonyl)phenyl]carbonat]. Die Chiralität der sich ergebenden cholesterischen Mesophase wurde durch den induzierten Circular dichroismus (LCICD)^[25-27] bestimmt (Tabelle 9).

Die 2-Methylbutylgruppe im Aminozimtsäureester (*S*)-**33** und im Aminobenzoat (*S*)-**36** induziert sowohl in

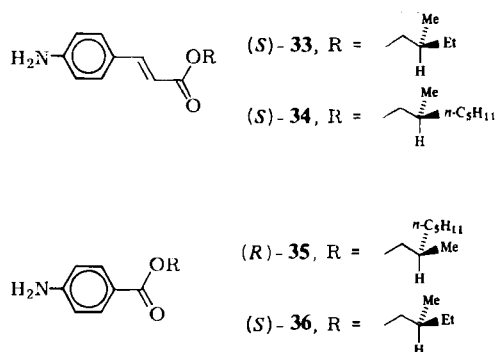


Tabelle 9. Chiralität cholesterischer Mesophasen, erzeugt aus den nematischen Mesophasen MBBA **1** oder BCP und chiralen Verbindungen [69]. BCP = Butyl-[4-(4-ethoxy-phenoxy-carbonyl)phenyl]carbonat.

Chirale Verbindung	Schraubungssinn der induziert-cholesterischen Phase
(<i>S</i>)- 33	rechtsgängig
(<i>S</i>)- 34	linksgängig
(<i>R</i>)- 35	rechtsgängig
(<i>S</i>)- 36	rechtsgängig

MBBA als auch in BPC die Bildung einer rechtsgängigen Helix. Sowie man jedoch von (*S*)-2-Methylbutyl- zu (*S*)-2-Octyl-aminocinnamat (*S*)-**34** übergeht, entsteht eine cholesterische Mesophase mit entgegengesetztem Schraubungssinn. Aus diesen Ergebnissen schloß *Saeva*, daß unterschiedliche diastereomere Wechselwirkungen im Komplex nematische Phase-gelöster Stoff zu einem Energieunterschied der helicalen Strukturen und somit zur Bevorzugung eines Schraubungssinns führen. Vorhersagen des Schraubungssinns der induziert-cholesterischen Mesophasen erfordern detaillierte Energieberechnungen für den Gast-Wirt-Komplex. Allerdings scheinen Enantiomere stets cholesterische Mesophasen mit unterschiedlichem Schraubungssinn zu erzeugen.

Aus diesen Gründen kann man viele Ausnahmen der von *Schrader* et al.^[70-72] vorgeschlagenen Korrelation finden. Diese Autoren untersuchten über hundert Verbindungen, die nur ein Chiralitätszentrum haben, in einer äquimolaren Mischung von MBBA **1**-EBBA **15** oder in 4-Butyl-4'-methoxyazoxybenzol (Licristal Merck IV). Der induziert-cholesterische Schraubungssinn wurde aus dem Reflexions-Cotton-Effekt im IR-Bereich^[24] (IRD) bestimmt. *Schrader* et al. schlugen vor, die absolute Konfiguration dieser chiralen Moleküle durch eine Reihe von Ligandenparametern in Analogie zur Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur – aber basierend auf dem „effektiven Volumen“ der Substituenten des asymmetrischen Kohlenstoffatoms – zu charakterisieren, und diese Nomenklatur mit dem Vorzeichen des im IR-Bereich beobachteten Cotton-Effekts zu korrelieren. Obwohl sich diese Korrelation für eine größere Zahl von Molekülen eignet, erklärt sie nicht die Beobachtungen von *Saeva*^[69] (Tabelle 9), einige der Ergebnisse von *Tsukamoto* et al.^[51] (Tabelle 3), die Befunde an Verbindungen mit mehreren Chiralitätszentren, die Abhängigkeit des Schraubungssinns von der Struktur der nematischen Phase und den von *Gray* et al.^[38] beobachteten Effekt der Länge der Seitenkette.

Wie *Gottarelli* et al.^[73] zeigten, ist das Konzept des effektiven Volumens eine allzu große Vereinfachung, die bestenfalls innerhalb einer Verbindungsreihe oder einer günstigen Serie von Verbindungen funktionieren kann. Diese Autoren untersuchten zahlreiche optisch aktive Sulfoxide. Um den beobachteten Schraubungssinn zu erklären, müßte man nach der Regel des effektiven Volumens annehmen, daß die Ethylgruppe in 4-Butyl-4'-methoxyazoxybenzol kleiner als die Phenylgruppe ist, in MBBA **1** aber größer. Auch müßte die Benzylgruppe für kleiner als alle anderen Gruppen gehalten werden. Die Autoren schlossen daraus, daß die angegebene Reihe für das effektive Volumen wenigstens bei einem ganzen Satz von Sulfoxiden mit dem beobachteten Schraubungssinn nicht in Einklang ist.

Um eine Korrelation zu erhalten, sind zusätzliche experimentelle Informationen über die spezifischen Wechselwirkungen des gelösten Stoffes mit dem Flüssigkristall und über die Orientierungseigenschaften des gelösten Stoffes erforderlich. *Gottarelli* et al.^[74] bestimmten als erste die Verdrillungsstärken einer Reihe von Alkoholen und Aminoalkoholen bekannter absoluter Konfiguration in MBBA **1**; der Chiralitätssinn der resultierenden cholesterischen Phasen wurde durch den Circular dichroismus an der Bandenkante der MBBA-Absorption bestimmt (die Reflexionsbande lag im IR).

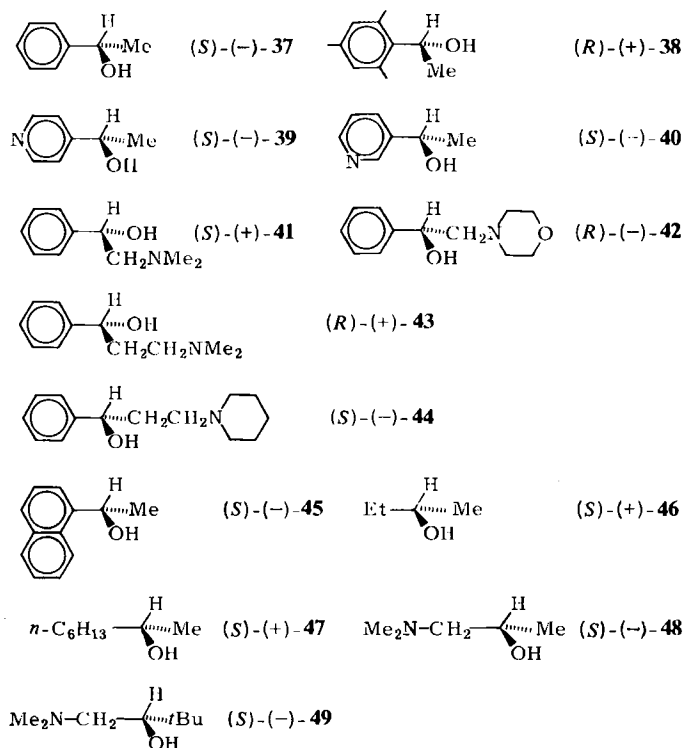


Tabelle 10. CD-Vorzeichen cholesterischer Mesophasen, erzeugt aus MBBA 1 und chiralen Alkoholen und Aminoalkoholen [74].

Chirale Verbindung	CD-Vorzeichen	Chirale Verbindung	CD-Vorzeichen
(S)-(-)-37	(+)	(S)-(-)-44	(+)
(R)-(+)-38	(-)	(S)-(-)-45	(+)
(S)-(-)-39	(+)	(S)-(+)-46	(-)
(S)-(-)-40	(+)	(S)-(+)-47	(-)
(S)-(+)-41	(-)	(S)-(-)-48	(+)
(R)-(-)-42	(+)	(S)-(-)-49	(+)
(R)-(+)-43	(-)		

Wie Tabelle 10 zeigt, gibt es in der Tat für die aromatischen Verbindungen 37–45 eine Korrelation zwischen der Chiralität der induzierten Helix und der der induzierenden Verbindung: Bei allen Verbindungen mit gleicher absoluter Konfiguration ist das Vorzeichen der CD-Bande gleich. Auch 41 und 42 passen in das Schema, wenn man das Stickstoffatom nicht berücksichtigt; es lägen dann (R)-41 bzw. (S)-42 vor. Die Korrelation scheint aber bei aliphatischen Molekülen komplizierter zu sein.

Gottarelli, Samori und Stremmenos^[75] leiteten aus den IR-Spektren von α -Phenylethanol in MBBA 1 ab, daß die Hydroxygruppe über eine Wasserstoffbrücke an das Stickstoffatom von MBBA 1 gebunden ist – ein Befund, von dem ausgehend man möglicherweise erklären könnte, warum (S)-(-)- α -Phenylethanol in MBBA eine rechtsgängige Helix erzeugt. Im Modell von Gottarelli et al. (Abb. 5) ist die Phenylgruppe von α -Phenylethanol in einer bevorzugten Konformation über einer Phenylgruppe von MBBA angeordnet. Die Methylgruppe, die in beiden möglichen Stapelungen von α -Phenylethanol und MBBA weiter vom Schwerpunkt des MBBA-Moleküls entfernt ist und dadurch weniger sterische Wechselwirkungen mit MBBA verursacht, verhindert die parallele Bedeckung mit einem zweiten MBBA-Molekül; auf diese Weise bildet sich mit (S)- α -Phenylethanol eine rechtsgängige Helix.

Um eine ideale Helix zu bilden, sollte ein MBBA-Molekül mit einem Alkohol-Molekül wechselwirken. Daher muß es bei den verwendeten sehr niedrigen Konzentrationen einen verdrehten Bereich um die zugesetzten Moleküle geben, aber auch ungestörte Zonen. Ein solches Modell ist mit der inversen Abhängigkeit der Ganghöhe von der Konzentration in Einklang^[76].

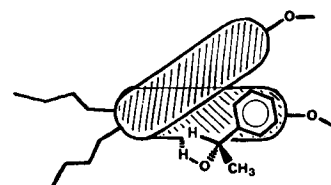


Abb. 5. Modell für die Wechselwirkung zwischen (S)- α -Phenylethanol und MBBA 1. Der mittlere Bereich von MBBA ist als Scheibchen dargestellt. Es entsteht eine rechtsgängige Helix.

Dieses Modell ist für viele aromatische Alkohole oder *N,N*-disubstituierte Aminoalkohole^[77] gültig, wie Tabelle 11 zeigt. Bisher ist nur eine Ausnahme bekannt: 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanol. Diese Verbindung hat eine sehr kleine Verdrehungsstärke, die wahrscheinlich (wegen der Anwesenheit einer Phenyl- und einer Trifluormethylgruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom) auf konkurrierende Orientierungen in der nematischen Phase zurückzuführen ist. Wenn die Phenyl- durch eine Naphthylgruppe ersetzt wird, die sich viel besser parallel zum nematischen Direktor ausrichten dürfte, ist die Verdrehungsstärke größer, und der Schraubungssinn ist immer noch in Einklang mit dem Modell. Den gleichen Effekt beobachteten Pirkle und Rinaldi^[78] mit der 9-Anthrylgruppe. Diese Autoren modifizierten das Gottarelli-Modell jedoch leicht, um auch Alkohole mit Trifluormethylgruppe, aber ohne stark orientierende Substituenten wie Naphthyl oder Anthryl erfassen zu können. Zusätzlich zur (experimentell belegten) Wasserstoffbrücke zwischen Hydroxygruppe und Stickstoffatom wurde eine bindende Wechselwirkung des α -Wasserstoffatoms mit einem der aromatischen Ringe von MBBA vorgeschlagen. Dadurch ergibt sich eine Konformation, in der sowohl der Aryl- als auch der Alkyl-Substituent quasi senkrecht zur Längsachse von MBBA angeordnet sind. Eine solche Konformation ist in Flüssigkristallen sicherlich nicht begünstigt, da sich die aromatischen Gruppen in flüssigkristalliner Matrix mit ihrer Längsachse parallel zum nematischen Direktor ausrichten^[79].

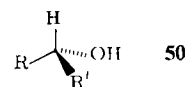


Tabelle 11. Chiralität cholesterischer Mesophasen, erzeugt aus MBBA 1 und chiralen Arylmethanolen 50 [77]. Der Schraubungssinn der induzierten cholesterischen Phase ist als „Helizität“ angegeben (P = rechtsgängig, M = links-gängig).

R	R'	Abs. Konfig.	Induzierte Helizität	β_M [$\mu\text{m}^{-1} \text{mol}^{-1}$]
Phenyl	CF ₃	S	P	+0.2
	CH ₃	R	M	-1.0
	Et	R	M	-1.3
	iPr	R	M	-1.4
	tBu	R	M	-1.5
1-Naphthyl	CH ₃	R	M	-7.7
	CF ₃	S	M	-8.5
2-Naphthyl	CF ₃	S	M	-8.1

In jüngerer Zeit benutzten *Rinaldi et al.*^[80] MBBA 1, um die absoluten Konfigurationen α -substituierter Benzylamine 51 zu korrelieren. *Stegemeyer et al.*^[20] und *Labes et al.*^[50] wiesen bereits vor einigen Jahren darauf hin, daß optisch aktives α -Phenylethylamin in MBBA aufgrund einer Transaminierungsreaktion sehr hohe Verdrillungsstärken zeigte; der Schraubungssinn der induzierten Helix in MBBA kommt somit durch Wechselwirkungen zwischen MBBA und optisch aktiven Schiff-Basen zustande. *Rinaldi et al.* bestätigten, daß synthetische Schiff-Basen 52 in MBBA ein LCICD-Verhalten zeigten, das dem der Amine 51 in MBBA sehr ähnlich ist. Daher muß die Korrelation der absoluten Konfigurationen (Tabelle 12) durch ein ähnliches Wechselwirkungsmodell wie das Modell von *Gottarelli* für Benzylalkohole beschrieben werden. Die Schiff-Basen 52 richten ihre Längsachsen parallel zur Längsachse von MBBA aus (Abb. 6). In (S)-52 führt die große R'-Gruppe zur Bildung einer linksgängigen Helix.

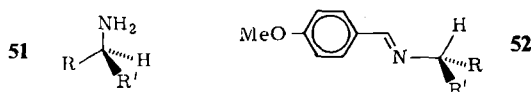


Tabelle 12. Chiralität cholesterischer Mesophasen, erzeugt aus MBBA 1 und chiralen α -substituierten Benzylaminen 51 und Schiff-Basen 52 [80]. Der Flüssigkristall-induzierte Circular dichroismus (LCICD) war in allen Fällen negativ.

	R	R'		R	R'
51	Ph	Me	51	4-O ₂ NC ₆ H ₄	Me
	Ph	Et		4-BrC ₆ H ₄	Me
	Ph	iPr		4-MeC ₆ H ₄	Me
	Ph	cHex		2-Thienyl	Me
	Ph	iBu		2-Naphthyl	Me
	Ph	PhCH ₂		1-Naphthyl	Me
52	Ph	Me		2,4,5-Me ₃ C ₆ H ₂	Me
	Ph	Et			
	Ph	iBu			

In jüngster Zeit dehnten *Rinaldi et al.*^[81] diese Untersuchungen auf β -Aminoalkohole 53 aus, die in MBBA ebenfalls transaminiert werden. Außerdem können Wasserstoffbrücken zwischen der Hydroxygruppe und MBBA zur Orientierung beitragen (Tabelle 13). *Rinaldi et al.*^[81] schlu-

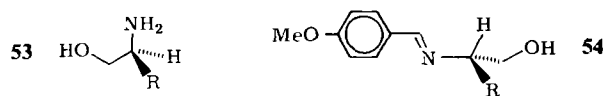


Tabelle 13. Chiralität cholesterischer Mesophasen, erzeugt aus MBBA 1 und chiralen β -Aminoalkoholen 53 und Schiff-Basen 54 [81].

	R	LCICD		R	LCICD
53	Me	(-)	53	MeSCH ₂ CH ₂	(+)
	Et	(+)		EtSCH ₂ CH ₂	(+)
	nPr	(+)		PhCH ₂ SCH ₂ CH ₂	(+)
	iPr	(+)		Ph	(+)
	nBu	(+)		PhCH ₂	(+)
	Me ₂ CHCH ₂	(-)		4-HOC ₆ H ₄ CH ₂	(+)
	EtMeCH	(+)		4-MeOC ₆ H ₄ CH ₂	(+)
54	CH ₃	(-)			
	Et	(+)			
	iPr	(+)			
	Me ₂ CHCH ₂	(-)			
	Ph	(+)			

gen für diese Verbindungen ein Wechselwirkungsmodell vom Typ der Abbildung 6 vor. Es wurden jedoch zwei Ausnahmen gefunden: die Verbindungen mit R gleich Methyl und R gleich Isobutyl. Die einfachen Voraussetzungen

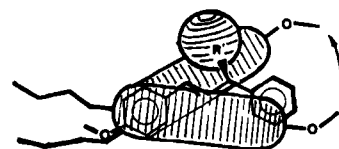


Abb. 6. Modell für die Wechselwirkung zwischen chiralen Schiff-Basen vom Typ (S)-52 und MBBA 1. Der mittlere Bereich von MBBA ist als Scheibchen dargestellt. Es entsteht eine linksgängige Helix.

des Modells genügen also nicht, um der realen Situation gerecht zu werden. Zum Beispiel wurden die MBBA-Moleküle als planar angenommen, was nicht zutrifft. Von den *p*-substituierten Verbindungen vom Benzylidenanilin-Typ wie MBBA 1 oder EBBA 15 ist bekannt, daß sie nicht planar sind^[82]; der Winkel zwischen den Ebenen der beiden Phenylgruppen liegt zwischen 41 und 55°. Eine solche Konformation wird durch elektronische Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und den π -Elektronen stabilisiert. Neuere Befunde über kristallines^[83] und flüssigkristallines EBBA 15^[84] bestätigen diese Konformation.

Bei diesem Stand der Untersuchungen formulierten wir in Zusammenarbeit mit den Professoren *Gottarelli* und *Samori* die folgenden Empfehlungen:

- In Zukunft sollte bei jedem Wechselwirkungsmodell berücksichtigt werden, daß MBBA eine nicht-planare Konformation hat.
- Für solche Untersuchungen sollten nur Verbindungen mit hohen Verdrillungsstärken (d. h. mit guter Organisation innerhalb der flüssigkristallinen Matrix) verwendet werden.
- Experimentelle Befunde über die Orientierung von Gastmolekülen in der flüssigkristallinen Matrix sind wünschenswert.

Bei optisch aktiven *trans*-Stilbenoxiden und analogen Verbindungen^[85] wurde gezeigt, daß *trans*-Diarylderivate wie 55 in MBBA eine viel höhere Verdrillungsstärke haben als in anderen Flüssigkristallen (Tabelle 14). Das ist ein weiteres Beispiel für den Einfluß von struktureller und konformativer Ähnlichkeit auf die Verdrillungsstärken. Die Befunde in Tabelle 15 bestätigen diese Aussage.

Informationen über die Orientierung von Gastmolekülen in Flüssigkristallen wurden durch Messung des Linear-dichroismus (LD) erhalten. Die flüssigkristalline Matrix muß im UV/VIS-Bereich transparent sein. Es können zwei Arten von Informationen erhalten werden^[86-88]:

- Wenn die Ausrichtung der Längsachse des Gastmoleküls bekannt ist, werden Daten über die elektronischen Zustände verfügbar.

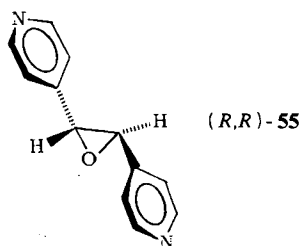


Tabelle 14. Verdrillungsstärken β_M von 55 in nematischen Flüssigkristallen [85].

Flüssigkristall	Typ	$\beta_M [\mu\text{m}^{-1} \text{mol}^{-1}]$
1 MBBA	Schiff-Base	-42
Phase IV	Azoxybenzol	-29
E ₇ [a]	Biphenyl	-11
1083	Phenylcyclohexan	-10
ZLI 1167	Bicyclohexan	-3

[a] Mischung aus 4'-Aryl- und 4'-n-Alkyl-4-biphenylcarbonitril.

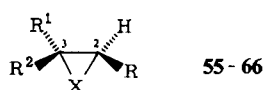


Tabelle 15. Verdrillungsstärken β_M chiraler Oxirane und Thiirane 55-66 in MBBA 1 [85].

R	R ¹	R ²	X	Abs. Konfig.	β_M [a]	Induzierte Helicität
56 Ph	Ph	H	O	2R,3R	-35	M
55 4-Pyridyl	4-Pyridyl	H	O	2R,3R	-42	M
57 Ph	Ph	H	S	2R,3R	-26	M
58 Ph	Me	H	O	2R,3R	-8.5	M
59 Ph	PhCO	H	O	2R,3S	-14	M
60 4-ClC ₆ H ₄	PhCO	H	O	2R,3S	-13.5	M
61 Ph	2-Thienyl-CO	H	O	2R,3S	-9.5	M
62 Ph	3-Thienyl-CO	H	O	2R,3S	-9.5	M
63 Ph	H	H	O	2R	-1.2	M
64 Ph	H	Me	O	2R,3S	-0.9	M
65 Me	Me	H	O	2R,3R	+0.5	P
66 Me	Me	H	S	2R,3R	+0.5	P

[a] [$\mu\text{m}^{-1} \text{mol}^{-1}$].

- Wenn die Polarisierungen der Übergänge bekannt sind, wird ihre Orientierung in bezug auf den nematischen Direktor feststellbar.



Der Lineardichroismus^[85] von racemischem 55 und 63 in der nematischen Phase ZLI 1167 zeigt, daß das Molekül 55 mit der Längsachse parallel zum nematischen Direktor ausgerichtet ist, während sich 63 ungefähr wie ein scheibenförmiges Molekül verhält; die Orientierung der Phenylgruppe mit ihrer Längsachse parallel zum Direktor ist leicht bevorzugt.

Daß 55 in MBBA eine höhere Verdrillungsstärke hat als in anderen Flüssigkristallen, ist das Ergebnis enger struktureller und konformativer Analogien (vgl. Tabelle 14). Über eine bevorzugte Konformation von Phenylloxiranen ist mehrfach berichtet worden. Die Röntgen-Strukturanalyse von 1-(4-Bromphenyl)-1,2-epoxycyclohexan bewies,

daß die Phenylgruppe im Kristall eine bisektische Konformation einnimmt^[89]. MO-Rechnungen an Phenylloxiran 63^[90] weisen ebenfalls auf eine quasi-bisektische Konformation hin, wobei die Ebene der Phenylgruppe zur C-O-Bindung des Oxiranrings gedreht ist. In diesem Konformationstyp sind die beiden Arylgruppen von (R,R)-(+)-trans-Stilbenoxid 56 und analogen Verbindungen verdreht und bilden eine Art zweiflügeliger Propeller mit linksgängigem Schraubungssinn (Abb. 7).

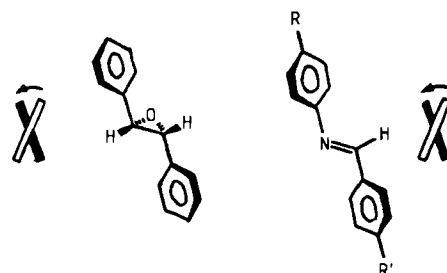


Abb. 7. Ähnlichkeit zwischen trans-Diarylepoxyden wie 56 und MBBA 1, R = nBu, R' = MeO.

Interessanterweise paßt die chiral verzerrte Konformation (M-Helicität) von substituierten Stilbenoxiden sehr gut in eine M-verzerrte Konformation von MBBA (Abb. 7). Eine Strukturanalogie von gelöstem optisch aktivem Stoff wie 55 und 56 und Lösungsmittel wie MBBA dürfte den Prozeß der Chiralitätsübertragung und damit die Bildung der cholesterischen Helix begünstigen. Modifizierung der induzierenden Verbindungen vermindert ihre Ähnlichkeit mit MBBA und setzt dadurch die dynamischen Wechselwirkungen mit den Solvensmolekülen herab; folglich sollte sich die Verdrillungsstärke, z. B. bei globulären Molekülen wie 63, drastisch verringern.

Um dieses Modell zu bestätigen, wurden die Verbindungen 29-31 sowie 67-76 untersucht, die eine chirale, cyclisch überbrückte Binaphthyl- oder Biphenylstruktur mit nicht-planarer Konformation und eindeutiger helicaler Konfiguration haben^[91]. Wegen ihrer Biaryl-Geometrie wurden die höchsten Verdrillungsstärken in nematischen Phasen vom Biphenyltyp erwartet und auch gefunden, wie Tabelle 16 für 30 und 31 zeigt.

Daraufhin wurden die chiralen Verbindungen 29-31 und 67-76 in nematischen Phasen vom Biphenyltyp unter-

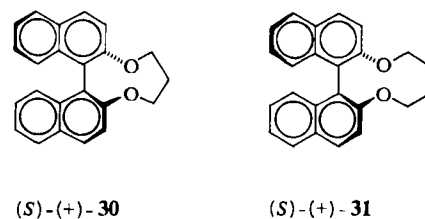


Tabelle 16. Verdrillungsstärken β_M der chiralen Binaphthyl-derivate 30 und 31 in nematischen Flüssigkristallen.

Flüssigkristall	Typ	$\beta_M [\mu\text{m}^{-1} \text{mol}^{-1}]$	
		30	31
3 PCB	Biphenyl	+80	+79
1 MBBA	Schiff-Base	+56	+65
1052	aromatische Ester	+38	+42
ZLI 1167	Bicyclohexyl	+35	

sucht (Tabelle 17). Alle absoluten Konfigurationen sind als Helicität ausgedrückt.

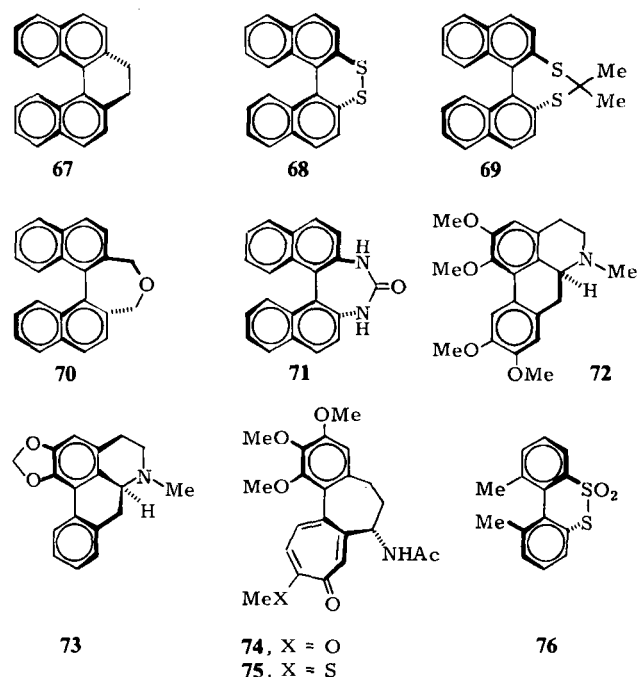


Tabelle 17. Verdrillungsstärken β_M der chiralen Biaryl-derivate 29–31 und 67–76 in Flüssigkristallen vom Biphenyltyp [91].

Chirale Verbindung	Biaryl-Helicität	β_M [a]	Chirale Verbindung	Biaryl-Helicität	β_M [a]
(S)-(+)-67	P	+69 [b]	(S)-(+)-31	P	+79 [c]
(R)-(–)-68	M	–65 [b]	(S)-(+)-72	P	+8 [b]
(R)-(–)-69	M	–71 [b]	(S)-(+)-73	P	+24 [b]
(R)-(–)-70	M	–55 [c]	(S)-(–)-74	P	+54 [b]
(R)-(–)-71	M	–21 [b]	(S)-(–)-75	P	+64 [b]
(S)-(+)-29	P	+85 [c]	(R)-(–)-76	M	–5 [b]
(S)-(+)-30	P	+80 [c]			

[a] [$\mu\text{m}^{-1} \text{mol}^{-1}$]. [b] Nematische Phase E₇: Mischung aus 4'-Aryl- und 4-n-Alkyl-4-biphenylcarbonitril. [c] PCB 3.

Es ist sicherlich erfreulich, aus Tabelle 17 zu entnehmen, daß trotz der bedeutenden Strukturunterschiede der Verbindungen *P*-Helicität bzw. *M*-Helicität stets zu positiven bzw. negativen Werten der Verdrillungsstärke führt (d. h. zu rechts- bzw. linksgängigen Helices). Mit anderen Worten: Der wichtigste Faktor, der die Chiralität der induzierten Mesophase bestimmt, ist der Schraubungssinn des Biarylteils.

Die sehr hohen β_M -Werte waren durchaus zu erwarten, da überbrückte Biaryl-derivate konformativ starr sind und sehr gut mit den strukturell ähnlichen Flüssigkristallen vom Biphenyltyp wechselwirken sollten.

Darüber hinaus wurde durch Messung des Lineardichroismus gezeigt^[91], daß das Binaphthyl 31 mit der die beiden Naphthylgruppen verbindenden Achse parallel zur Längsachse der Moleküle in der nematischen Phase ausgerichtet ist.

4,4'-Disubstituierte Biphenyl-derivate zeigen in nematischer flüssigkristalliner Lösung nicht-planare Konformationen mit Torsionswinkeln von 30 bis 80° je nach Substituenten^[92,93]. Solche nicht-planaren Konformationen dürften auch in Flüssigkristallen vom Biphenyltyp wie PCB 3 oder E₇ existieren. In der nematischen Phase sind Paare mit spiegelbildlicher Konformation gleich wahrscheinlich,

wandeln sich aber rasch ineinander um. Das induzierende chirale Biaryl, mit seiner Biaryl-Achse parallel zur Biphenyl-Achse des Lösungsmittels ausgerichtet, kann nur mit Molekülen der gleichen Chiralität (der gleichen chiralen Konformation) engen Kontakt haben und mit diesen wechselwirken (Abb. 8). Bei den sehr niedrigen experimentellen Konzentrationen an induzierender Verbindung erscheint ein Modell aus statistischen Gründen unrealistisch, in dem ein Lösungsmittelmolekül mit zwei Molekülen der gelösten Substanz in Wechselwirkung steht. Die Chiralität wird demnach vom induzierenden Molekül auf ein Lösungsmittelmolekül in der Nähe übertragen, von diesem auf das nächstliegende und so weiter, und zwar über *chirale Konformationen*. Ein Biaryl-derivat mit *P*-Helicität führt zu einer cholesterischen Phase, die ebenfalls *P*-Helicität aufweist. Diese Befunde unterstreichen die Bedeutung konformativer Effekte für den Verdrillungsmechanismus.

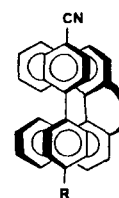


Abb. 8. Modell für die Wechselwirkung zwischen chiralen Biaryl-derivaten und nematischen Flüssigkristallen vom Biphenyltyp [91].

Zum Abschluß dieses Themas sei festgehalten: Wenn die Orientierung des gelösten Stoffes in der flüssigkristallinen Matrix bekannt ist (der Lineardichroismus ist auf diesem Gebiet sehr aussagekräftig), können anhand der Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel Modelle aufgestellt werden, um absolute Konfigurationen und Schraubungssinn zu korrelieren. Je stärker die Wechselwirkungen, d. h. je höher die Verdrillungsstärken, um so besser gesichert ist die Korrelation.

Schließlich soll nochmals auf das komplementäre Phänomen eingegangen werden, d. h. die Induktion optischer Aktivität durch einen cholesterischen Flüssigkristall. In Abschnitt 2 wurde bereits gezeigt, daß es möglich ist, mit einem cholesterischen flüssigkristallinen Solvens innerhalb der Absorptionsbanden achiraler Moleküle einen Cotton-Effekt zu induzieren. Optische Aktivität konnte auch auf chemischem Wege induziert werden^[94–96], und zwar durch asymmetrische Synthese in einem cholesterischen Lösungsmittel. Da die Chiralitätsübertragung hauptsächlich das Ergebnis von Wechselwirkungen des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel ist, wurden bis jetzt aber nur niedrige Enantiomeren-Überschüsse erreicht.

5. Schlußbetrachtung

In den letzten Jahren wurden viele analytische Verfahren modifiziert, um stereochemische Informationen zu erhalten. Circular dichroismus (CD) und Optische Rotationsdispersion (ORD) sind heute leistungsfähiger als die früher am häufigsten angewendete Polarimetrie. Die Einführung der chiralen Verschiebungsreagentien in die NMR-Spek-

troskopie war wahrscheinlich eine der spektakulärsten Verbesserungen bei der Bestimmung von Enantiomerenreinheiten.

Wie aus diesem Bericht hervorgeht, sind Flüssigkristalle aufgrund ihrer extremen Empfindlichkeit gegenüber Chiralität für stereochemische Untersuchungen geeignet. Es gelingt durch sehr einfache Experimente, niedrige optische Aktivitäten nachzuweisen und Racemisierungskinetiken zu bestimmen. Wichtige Beiträge betreffen auch die Korrelation absoluter Konfigurationen: Die Flüssigkristall-Technik kommt bereits dem NMR-Verfahren nahe, das durch chirale Komplexe induzierte chemische Verschiebungen mit absoluten Konfigurationen korreliert, oder der Chromatographie, die Retentionszeiten mit den Konfigurationen diastereomerer Spezies korreliert. Ein besseres Verständnis der Wechselwirkungen zwischen chiralen Molekülen und Flüssigkristallen sollte zu besseren Modellen für die Wechselwirkungen zwischen gelösten Stoffen und Lösungsmitteln führen, so daß die Flüssigkristall-Technik eines Tages die ORD- und CD-Techniken ergänzen könnte.

G. S. möchte Professor H. M. Walborsky für seine Gastfreundschaft an der Florida State University im Sommer 1983 danken, besonders für die Möglichkeit, diesen Beitrag zu verfassen, und für viele anregende Diskussionen und Ratschläge. Dem CNRS sei für finanzielle Unterstützung gedankt (ATP NSF-CNRS n° 0782). Es ist ebenfalls ein Vergnügen, Dr. S. Candau (Université Louis Pasteur, Strasbourg), den Professoren Gottarelli und Samori (Università di Bologna) sowie unseren Mitarbeitern, deren Namen aus den Literaturzitaten hervorgehen, für die Zusammenarbeit zu danken. Ein kombiniertes Stipendium der NATO für uns und unsere italienischen Kollegen (Grant n° RG081-81) sei dankbar anerkannt.

Eingegangen am 9. November 1983,
in veränderter Fassung am 7. Februar 1984 [A 492]
Übersetzt von Dr. Frauke Schuster, Burghausen

- [1] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* 9 (1888) 421.
- [2] Brief von F. Reinitzer an O. Lehmann, mitgeteilt von H. Kelker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 21 (1973) 1.
- [3] a) O. Lehmann: *Flüssige Kristalle, sowie Plastizität von Kristallen im Allgemeinen, molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen*, Engelmann, Leipzig 1904; b) L. Gattermann, A. Ritsche, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 23 (1890) 1738; c) D. Vorländer: *Kristallinisch flüssige Substanzen*, Enke, Stuttgart 1908.
- [4] G. Friedel, *Ann. Phys. (Paris)* 18 (1922) 273.
- [5] a) G. Gray, P. E. Winsor: *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Wiley, New York 1974; b) D. Demus, L. Richter: *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1978; c) P. G. de Gennes: *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford 1974; d) J. J. Wolken, G. H. Brown: *Liquid Crystals and Biological Systems*, Academic Press, New York 1980; e) H. Kelker, R. Hatz: *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1980; f) F. J. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 8; g) F. Jones, T. J. Reeve, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 60 (1980) 99; h) D. Demus, H. Demus, H. Zaschke: *Flüssige Kristalle in Tabellen*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1976.
- [6] a) W. Kast, *Angew. Chem.* 67 (1955) 592; b) R. Steinsträsser, L. Pohl, *ibid.* 85 (1973) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 617; c) A. Saupe, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 24 (1973) 441; d) H. Gasparoux, J. Prost, *ibid.* 27 (1976) 175.
- [7] G. H. Brown, P. P. Crooker, *Chem. Eng. News* 61 (5) (1983) 24.
- [8] J. L. Ferguson, *Mol. Cryst.* 1 (1966) 293.
- [9] J. P. Mathieu, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* 61 (1938) 174.
- [10] C. Oseen, *Trans. Faraday Soc.* 29 (1958) 883.
- [11] J. Adams, L. Leder, *Chem. Phys. Lett.* 6 (1970) 90.
- [12] L. B. Leder, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 4671.
- [13] L. B. Leder, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 2649.
- [14] J. E. Adams, W. E. L. Haas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 15 (1971) 27.
- [15] H. Baessler, M. M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 6 (1970) 419.
- [16] H. Stegemeyer, K. J. Mainusch, *Chem. Phys. Lett.* 6 (1970) 5.
- [17] H. Stegemeyer, K. J. Mainusch, E. Steigner, *Chem. Phys. Lett.* 8 (1971) 425.
- [18] H. Stegemeyer, K. J. Mainusch, *Naturwissenschaften* 58 (1971) 599.
- [19] H. Stegemeyer, K. J. Mainusch, *Chem. Phys. Lett.* 16 (1972) 38.
- [20] a) H. Finkelmann, H. Stegemeyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78 (1974) 869; b) H. Stegemeyer, *ibid.* 78 (1974) 860; c) H. Finkelmann, H. Stegemeyer, *ibid.* 82 (1978) 1302; d) H. Stegemeyer, H. Finkelmann, *Chem. Phys. Lett.* 23 (1973) 227.
- [21] W. J. A. Goossens, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 12 (1971) 237.
- [22] H. de Vries, *Acta Crystallogr.* 4 (1951) 219.
- [23] E. H. Korte, S. Bualek, B. Schrader, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78 (1974) 876.
- [24] E. H. Korte, B. Schrader, S. Bualek, H. J. Krabbe, *Angew. Chem.* 89 (1977) 830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 790.
- [25] F. D. Saeva, J. J. Wysocki, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5928.
- [26] F. D. Saeva, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 18 (1972) 375.
- [27] F. D. Saeva, P. E. Sharpe, G. R. Olin, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7656, 7660.
- [28] F. Grandjean, *C. R. Acad. Sci.* 172 (1921) 71.
- [29] R. Cano, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* 91 (1968) 20.
- [30] a) J. P. Berthault, Dissertation, Universität Paris 1977; b) J. P. Berthault, J. Billard, J. Jacques, *C. R. Acad. Sci. Ser. C284* (1977) 155; c) P. R. Gerber, *Z. Naturforsch. A35* (1980) 615.
- [31] G. Heppke, F. Oestreicher, *Z. Naturforsch. A32* (1977) 899.
- [32] G. Heppke, F. Oestreicher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 41 (1978) 245.
- [33] S. Candau, P. le Roy, F. Debeauvais, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 23 (1973) 283.
- [34] C. Robinson, J. C. Ward, R. B. Beevers, *Discuss. Faraday Soc.* 25 (1958) 29.
- [35] P. Seuron, G. Solladié, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 56 (1979) 1.
- [36] J. Billard, *C. R. Acad. Sci. Ser. B274* (1972) 333.
- [37] N. Isaert, B. Soulestin, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 37 (1976) 321.
- [38] G. W. Gray, D. G. McDonnell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 34 (1977) 211.
- [39] G. R. Luckhurst, H. J. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 20 (1973) 319; *Mol. Phys.* 29 (1975) 317.
- [40] G. Gottarelli, G. F. Pedulli, C. Zannoni, *Chem. Phys.* 64 (1982) 143.
- [41] A. D. Buckingham, G. P. Ceasar, M. B. Dunn, *Chem. Phys. Lett.* 3 (1969) 540.
- [42] H. Baessler, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 631.
- [43] E. Sackmann, S. Meiboom, L. C. Snyder, A. E. Meixner, R. E. Dietz, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3567.
- [44] H. Baessler, T. M. Laronge, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 3213.
- [45] H. Kazawaguchi, M. Wada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 45 (1978) 55.
- [46] K. Ko, I. Teucher, M. M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 22 (1973) 203.
- [47] T. Nakagiri, H. Kodama, K. K. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 564.
- [48] H. Hanson, A. J. Dekker, F. van der Wonde, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1941.
- [49] H. Hanson, A. J. Dekker, F. van der Wonde, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 42 (1977) 15.
- [50] J. W. Park, M. M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 31 (1975) 355.
- [51] M. Tsukamoto, T. Ohtsuka, K. Morimoto, Y. Murakami, *Jpn. J. Appl. Phys.* 14 (1975) 1307.
- [52] C. Mioskowski, J. Bourguignon, S. Candau, G. Solladié, *Chem. Phys. Lett.* 38 (1976) 456.
- [53] J. M. Ruxer, G. Solladié, S. Candau, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 41 (1978) 109.
- [54] M. Hibert, G. Solladié, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 64 (1981) 211.
- [55] J. P. Penot, J. Jacques, J. Billard, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4013.
- [56] W. J. Richter, E. H. Korte, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978) 812.
- [57] W. J. Richter, H. Heggemeier, H. J. Krabbe, E. H. Korte, B. Schrader, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 200.
- [58] E. H. Korte, P. Chingduang, W. J. Richter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 45.
- [59] M. Gosciński, J. Billard, *C. R. Acad. Sci. Ser. B278* (1974) 279.
- [60] a) E. H. Korte, *Appl. Spectrosc.* 32 (1978) 568; b) G. Bertocchi, G. Gottarelli, R. Prati, *Talanta*, im Druck.
- [61] G. Gottarelli, B. Samori, C. Fuganti, C. Graselli, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 471.
- [62] a) J. W. Park, M. M. Labes, *Mol. Cryst. Lett.* 34 (1976) 25, benutzen bereits Ganghöhenänderungen, um den zeitlichen Ablauf von Reaktionen zu verfolgen; b) in J. M. Ruxer, G. Solladié, S. Candau, *J. Chem. Res. (S)* 1978, 82, fehlt in der kinetischen Gleichung leider der Faktor 2.
- [63] D. Olliero, J. M. Ruxer, A. Solladié-Cavallo, G. Solladié, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 276.
- [64] P. Seuron, Dissertation, Universität Strasbourg 1979. Die Racemisierungsbarriere ist in Einklang mit der bekannten [66] Halbwertszeit der Racemisierung.
- [65] Wir danken Dr. Z. Welvert, D. Cabaret und J. P. Mazaleyrat für diese Probe.

- [66] R. Adams, L. O. Binder, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 2773.
 [67] M. Hibert, Dissertation, Universität Strasbourg 1980.
 [68] G. Solladié, M. Hibert, R. Zimmermann, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [69] F. D. Saeva, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 23 (1973) 171.
 [70] H. J. Krabbe, H. Heggemeier, B. Schrader, E. H. Korte, *Angew. Chem.* 89 (1977) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 791.
 [71] E. H. Korte, B. Schrader, S. Bualek, *J. Chem. Res. (S)* 1978, 236; (*M*) 1978, 3001.
 [72] H. J. Krabbe, H. Heggemeier, B. Schrader, E. H. Korte, *J. Chem. Res. (S)* 1978, 238; (*M*) 1978, 3023.
 [73] G. Gottarelli, B. Samori, U. Folli, G. Torre, *J. Phys. Colloq. (Orsay) C3* (1979) 25.
 [74] G. Gottarelli, B. Samori, S. Marzocchi, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1981.
 [75] G. Gottarelli, B. Samori, C. Stremmenos, *Chem. Phys. Lett.* 40 (1976) 308.
 [76] Siehe [5c], S. 235.
 [77] G. Gottarelli, B. Samori, C. Stremmenos, G. Torre, *Tetrahedron* 37 (1981) 395.
 [78] W. H. Pirkle, P. L. Rinaldi, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1379.
 [79] A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 16 (1972) 87.
 [80] P. L. Rinaldi, M. S. R. Naidu, W. E. Conaway, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3987.
 [81] P. L. Rinaldi, M. Wilk, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 2141.
 [82] J. M. Ruxer, A. Solladié-Cavallo, G. Solladié, D. Olliero, *Org. Magn. Reson.* 10 (1977) 105.
 [83] J. Howard, A. J. Leadbetter, M. Sherwood, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 56 (1980) 271.
 [84] M. Yosuniwa, S. Taki, T. Takemura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 60 (1980) 111.
 [85] G. Gottarelli, P. Mariani, G. P. Spada, B. Samori, A. Forni, G. Solladié, M. Hibert, *Tetrahedron* 39 (1983) 1337.
 [86] P. Palmieri, B. Samori, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6818.
 [87] B. Samori, P. Mariani, G. P. Spada, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 447.
 [88] G. Gottarelli, B. Samori, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1977, 1208.
 [89] J. Merlino, G. Lami, F. Macchia, L. Monti, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 703.
 [90] S. Sorriso, F. Stefani, E. Semprini, A. Flamini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1976, 374.
 [91] G. Gottarelli, M. Hibert, B. Samori, G. Solladié, G. P. Spada, R. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7318.
 [92] W. Niederberger, P. Diehl, L. Lunazzi, *Mol. Phys.* 26 (1973) 571.
 [93] L. P. Field, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 738.
 [94] M. Hibert, G. Solladié, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 5393.
 [95] P. Seuron, G. Solladié, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 715.
 [96] C. Eskenazi, J. F. Nicoud, H. Kagan, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 995.

ZUSCHRIFTEN

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Zur Konfigurationsstabilität von Vinylolithiumderivaten mit 1-Trimethylsilyl- und 1-Alkoxy-Substituenten**

Von Rudolf Knorr* und Therese von Roman

Vinylolithiumderivaten mit α -ständigen Silyl-^[1-3] und Alkoxy-Funktionen^[1,4,5] wird erhebliches präparatives Interesse entgegengebracht^[1,2,4]. Aus qualitativen Beobachtungen an 1-Silyl-1-alkenylolithiumverbindungen (**1**, $R^1 = R_3Si$, $R^2 \neq H$) geht hervor, daß die *E/Z*-Isomerisierung (**a** \rightleftharpoons **b**) im Alkan-Solvens mit 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (TMEDA) bei +25°C^[3a] oder in Diethylether (Et₂O) oberhalb von -35°C^[3b,c] rasch eintritt; erst unterhalb von -65°C reicht die Konfigurationsstabilität in Ether^[3c] und in Tetrahydrofuran (THF)^[2b,c] für stereospezifische Synthesen aus, doch fehlen genauere Kenntnisse der Geschwindigkeitsdaten. Durch direkte Beobachtung der *E/Z*-Diastereotopomerisierung **1a** \rightleftharpoons **1b**^[6] mittels dynamischer NMR-Spektroskopie haben wir nun erstmals die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter bestimmen können.

[*] Prof. Dr. R. Knorr, Dipl.-Chem. T. Freifrau von Roman
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Karlstraße 23, D-8000 München 2

[**] *E/Z*-Gleichgewichte, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt. – 8. Mitteilung: E. Lattke, R. Knorr, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1600.

	R ¹	R ²
1	Si(CH ₃) ₃	H
2	OC ₂ H ₅	H
3	OCH ₃	H
4	OC ₂ H ₅	CH ₃

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten und Stabilität der Vinylolithiumderivate **1–4** in 0.05–0.5 M Lösungen. $\tau/2$ = Halbwertszeit der Zersetzung.

Solvens	T [°C]	$\delta(H^1)$ [a]	$\delta(H^2)$ [a]	$^2J(H,H)$ [Hz]	$\tau/2$
1a, b THF/HMPT[b]	+25	7.28	6.90	9.5	20 min
1a, b THF	+25	7.29	6.92	9.8	17 h
1a, b THF	-41	7.26	6.81	11.0	—
1a, b THF/Alkan [c]	+25	7.32	6.96	9.5	6 d
1a, b Et ₂ O/Alkan [c]	+25	7.36	7.08	9.0	17 d
1a, b TMEDA/Alkan [c, d]	+25	7.45	7.18	9.5	3 d
2a, b THF[e]	+25	4.87	3.93	0	> 15 h
2a, b Et ₂ O/THF [f]	+25	4.91	4.06	0	> 2 d
2a, b TMEDA [g]/Alkan [h]	+25	5.07	4.47	[i]	—
3a, b C ₆ D ₆ /THF [g]	[k]	5.39	4.56	0	[k]
4a, b THF	+25	5.48 [l]	4.45 [m]	—	9 d
4a, b [D ₈]THF/TMEDA [g, n]	+25	5.44 [l]	4.32 [m]	—	> 17 h

[a] Zuordnung bei **1–3** vertauschbar. [b] Mit ca. 15 Vol.-% Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid (HMPT). [c] Ca. 57 Vol.-% Pentan/Hexan. [d] Gleiche NMR-Parameter bei +61 und -32°C. [e] Fast gleiche δ -Werte mit 50 Vol.-% Pentan bei +25 und -50°C, mit (CH₃OCH₂)₂ oder mit 83 Vol.-% TMEDA. [f] 20 Vol.-%. [g] 1 Moläquiv. [h] 90 Vol.-% Pentan/Hexan. [i] Sehr breit. [k] Lit. [12a]. [l] q mit $^3J = 6.5$ Hz (*E*-Isomer). [m] q mit $^3J = 6.0$ Hz (*Z*-Isomer). [n] Methyldoublets bei $\delta = 1.57$ (*E*) bzw. 1.47 (*Z*).

Die THF-Lösung^[7] von 1-Trimethylsilyl-vinylolithium **1** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum^[8] das AB-Aufspaltungsmuster der olefinischen CH₂-Gruppe (Tabelle 1). Während des Erwärmens über Raumtemperatur beobachtet man starke und beim Abkühlen reversible Linienverbreiterung. Durch Linienformanalyse^[9] zwischen +26 und +70°C ergeben sich als Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger = 7.4$ (± 1.5) kcal mol⁻¹ und als Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = -32$ (± 4) cal K⁻¹ mol⁻¹. Die Halbwertszeit der *Z/E*-Permutation be-