

sous pression ordinaire, puis dans le vide. On obtient le même produit sous l'action du chlorure de thionyle.

*Anilide.* On chauffe 10 min. au bain-marie 0,1 g de dinitro-3,5-fluoro-2-benzanilide avec 2 cm<sup>3</sup> d'aniline, puis on traite par l'acide chlorhydrique dilué. Rdt. 80%. On cristallise dans le benzène.

4,031 mg subst. ont donné 0,532 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 725 mm)  
 $C_{19}H_{14}O_5N_4$  (378,33) Calculé N 14,81% Trouvé N 14,62%

Aiguilles orangées, F. 160–161°, insolubles dans la ligroïne, peu solubles dans le benzène froid, solubles dans le benzène bouillant, l'éther, l'éthanol et le dioxane, très solubles dans l'acétone.

Nous avons obtenu un produit identique (F. et F. du mélange) en traitant 0,3 g de chlorure de dinitro-3,5-anilino-2-benzoyle, en solution benzénique, par 0,2 cm<sup>3</sup> d'aniline; après évaporation à sec, on lave avec de l'acide chlorhydrique dilué. Rdt. 76%.

7. *Acide dinitro-3,5-(p-nitranilino)-2-benzoïque* (VII) (acide trinitro-4,6,4'-diphénylamine-carboxylique-2). On dissout 0,1 g d'acide dinitro-3,5-fluoro-2-benzoïque dans 8 cm<sup>3</sup> de toluène anhydre, ajoute 0,1 g de p-nitraniline, chauffe 10 min. au bain-marie, puis on chasse le solvant par évaporation et élimine la p-nitraniline en excès par extraction avec de l'acide chlorhydrique à 10%. Rdt. 72%. On cristallise dans l'alcool dilué. Le produit est identique à celui préparé par *Goldstein & Vaymatchar*<sup>1)</sup>; F. des deux échantillons et de leur mélange: 215–220° déc. (le F. peu net avait échappé aux auteurs ci-dessus).

#### RÉSUMÉ.

La nitration énergique de l'acide o-fluoro-benzoïque conduit à l'acide dinitro-3,5-fluoro-2-benzoïque; dans ce composé et ses dérivés, l'atome de fluor est très mobile.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

## 135. Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen im infraroten Gebiet.

1. Mitteilung.

von H. J. Hediger und Hs. H. Günthard.

(24. IV. 54.)

### 1. Einleitung.

Die Untersuchung des Drehungsvermögens und dessen Dispersion bei organischen Substanzen gestattet bekanntlich unter gewissen Voraussetzungen Rückschlüsse auf die absolute Konfiguration bestimmter Moleküle. Eingehende theoretische Untersuchungen<sup>2)</sup> über die modellmässige Interpretation des Drehungsvermögens und die an einfachen Substanzen beobachteten spezifischen Drehungen wurden vor allem

<sup>1)</sup> Helv. 11, 241 (1928).

<sup>2)</sup> Auszug aus der Dissertation von H. J. Hediger, ETH. 1954.

angestellt von *Born*<sup>1)</sup>, *Kirkwood*<sup>2)</sup>, *Eyring*<sup>3)</sup> und *Kuhn*<sup>4)</sup>). Die Arbeiten dieser Autoren beziehen sich auf das sichtbare und das ultraviolette Gebiet, d. h. auf die Beiträge der Elektronen-Eigenfrequenzen zum Drehungsvermögen. Im infraroten Gebiet sind bisher noch keine Messungen der optischen Aktivität organischer Stoffe bekannt geworden. In diesem Spektralgebiet besteht die Möglichkeit zu derartigen Messungen erst seit der technischen Entwicklung empfindlicher Infrarotspektrographen<sup>5)</sup> und seit den Arbeiten von *Pfund*<sup>6)</sup> und *Elliot*<sup>7)</sup> über die Herstellung von linearpolarisiertem infrarotem Licht. Optisch aktive Kristalle wurden schon bis ins mittlere Infrarot untersucht, so z. B. Links- und Rechtsquarz, bei welchem *Gutowsky*<sup>8)</sup> in der Gegend von  $9\mu$  Anomalien fand. Es kann kaum mit Sicherheit vorausgesehen werden, ob die infraroten Absorptionsbanden optisch aktiver organischer Substanzen messbare Beiträge zum Drehungsvermögen liefern.

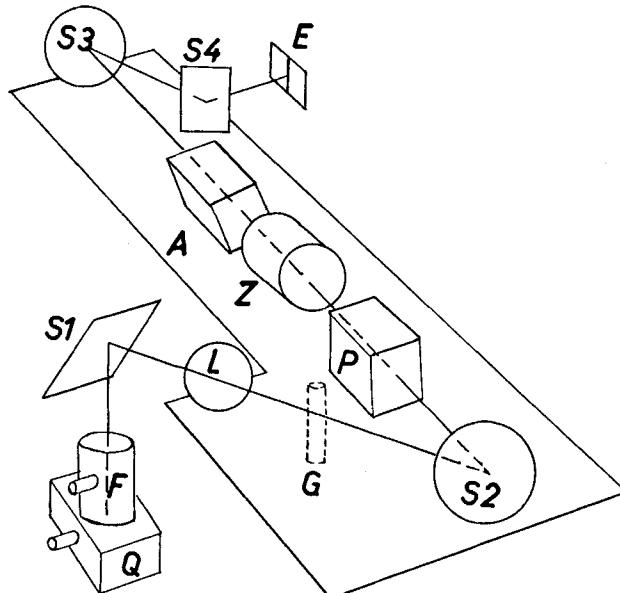


Fig. 1.  
Infrarotpolarimeter.

<sup>1)</sup> *M. Born*, Optik, S. 403, Springer, Berlin 1933.

<sup>2)</sup> *J. G. Kirkwood*, J. Chem. Phys. **5**, 479 (1937).

<sup>3)</sup> *W. Kauzmann, J. Walter & H. Eyring*, Chem. Rev. **26**, 339 (1940).

<sup>4)</sup> *W. Kuhn*, Z. physik. Ch. **12**, 389 (1931), oder Beitrag in *Freudenberg*, Stereochemie, S. 317; Hirschwald, Berlin 1932.

<sup>5)</sup> Über die technische Entwicklung der Infrarotspektroskope siehe z. B. *Van Zandt Williams*, Rev. Sci. Instr. **19**, 135 (1948), oder *E. Lippert*, Z. angew. Phys. **4**, 390, 434 (1952).

<sup>6)</sup> *A. H. Pfund*, J. opt. Soc. Am. **37**, 558 (1947).

<sup>7)</sup> *Elliot, Ambrose & Temple*, J. opt. Soc. Am. **38**, 212 (1948).

<sup>8)</sup> *H. S. Gutowsky*, J. Chem. Phys. **19**, 438 (1951).

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir ein Polarimeter für das infrarote Gebiet und Resultate, welche mit dessen Hilfe bei der Messung des Drehungsvermögens von  $\alpha$ -Methoxy-propionsäure-methyl-ester und Methyläthylcarbinol im Frequenzgebiet  $10\,000 \dots 3000\text{ cm}^{-1}$  erhalten wurden.

## 2. Experimenteller Teil.

21. Messapparate. Die verwendete Apparatur bestand aus Lichtquelle, Polariometer, Monochromator und Stromversorgungsanlage. Als Lichtquelle diente vom Sichtbaren bis ca.  $1\mu$  ein Superhochdruck-Quecksilberbrenner<sup>1)</sup>, welcher neben dem Linienpektrum noch ein starkes Kontinuum in diesem Gebiet liefert. Um die energiereiche, für den Selenpolarisator schädliche kurzwellige Strahlung dieses Brenners zu beseitigen, wurde ein passendes Glasfilter<sup>2)</sup> mit Luftkühlung vorgeschaltet. Der Quecksilberbrenner wurde mittels Diagonalspiegel  $S_1$  und Glaslinse (siehe Fig. 1) auf das Polarisator abgebildet. Zwischen 1 und  $3\mu$  wurde als Strahlungsquelle ein mit 250–300 W betriebener Globar<sup>3)</sup> verwendet.

Das Polarisator bestand aus dem sphärischen Spiegel<sup>4)</sup>  $S_2$ , dem Polarisator P, dem Analysator A und den zur vollständigen Ausleuchtung des Kollimators des Spektrographen benötigten Spiegeln  $S_3$  (sphärisch) und  $S_4$  (plan). Die Aperturen und Brennweiten von  $S_2$  und  $S_3$  wurden so gewählt, dass der Kollimator fast vollständig mit Licht gefüllt wurde.

Auslöschungs-Kurven.

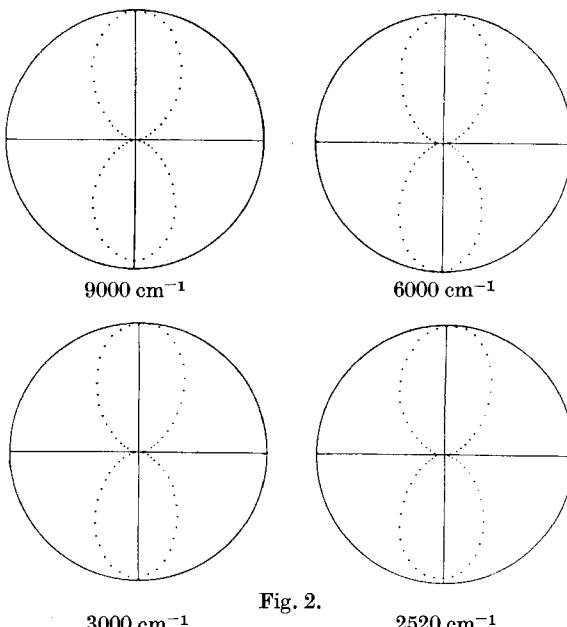


Fig. 2.

$3000\text{ cm}^{-1}$

$2520\text{ cm}^{-1}$

Der Analysator war drehbar angeordnet. Bei einer Einteilung des vollen Winkels in  $400^\circ$  konnten die Drehwinkel des Analysators bei Einzelmessungen auf ca.  $0,1^\circ$  genau abgelesen bzw. reproduziert werden.

<sup>1)</sup> Philips SP 500 W.      <sup>2)</sup> Filtertype Schott OG3.      <sup>3)</sup> Fabrikat Perkin Elmer.

<sup>4)</sup> Alle für den Bau des Polarimeters benutzten Spiegel wurden von der Firma Wild, Verkaufsgesellschaft AG., Heerbrugg, hergestellt.

Polarisator und Analysator wurden mit je 6 Selenfolien ausgestattet. Diese wurden nach der von *Pfund*<sup>1)</sup> angegebenen Weise wie folgt hergestellt: auf 0,13 mm starke „Cellulosefolien“ wurde im Hochvakuum<sup>2)</sup> eine ca. 10  $\mu$  dicke Selenschicht aufgedampft. Zur Entfernung der Celluloseschicht und zur Halterung der leicht zerbrechlichen Selenfolien in den Polarisatoren wurden Stücke passender Grösse an die eine Schmalseite eines rechteckigen Leichtmetallrähmchens angeklebt und die Celluloseschicht mittels Aceton vorsichtig weggelöst<sup>3)</sup>. Im allgemeinen haften nach dem Weglösen der Acetylcellulose die Selenfolien von selbst genügend fest am Metallrahmen. Sechs derartige aufgespannte Folien wurden mit Zwischenlagen aus sehr weichem Gummi zu einem Satz vereinigt und im Polarisator bzw. Analysator unter einem Winkel von 26,5° gegen die Bündelachse befestigt. Die mit dem Polarimeter erzielbaren Auslösungscurven sind in Fig. 2 dargestellt. Der max. beobachtete Polarisationsgrad betrug ca. 94%, während für ein Parallelstrahlbündel theoretisch ca. 96% zu erwarten sind. Es zeigte sich, dass die Kombination Analysator allein — Polarimeteroptik — Monochromator schon in merklichem Mass als Polarimeter wirkt; auf diese Eigenschaft wurde bei den nachfolgenden Messungen Rücksicht genommen.

Als Monochromator<sup>4)</sup> und zum Nachweis der Strahlung wurde ein *Perkin Elmer* double pass-Monochromator mit LiF-Prisma verwendet. Dank dem hohen Auflösungsvermögen dieses Monochromators konnte mit relativ grossen Spaltweiten ein genügendes Auflösungsvermögen und eine brauchbare Intensität erhalten werden. Als Anzeige-Instrument wurde ein *Brown*-Recorder mit 2,6 s Zeitkonstante, 10 mV full scale voltage, gebraucht.

22. Untersuchte Substanzen. Einige physikalische Eigenschaften der untersuchten Substanzen sind in der folgenden Tab. 1 angegeben<sup>5)</sup>.

Tabelle 1.

Verbindung	Kp.	Smp.	$[\alpha]_D$	Zusammensetzung	
				(+)	(-)
Rac. $\alpha$ -Methoxypropionsäure-methylester	44° (14 mm)	—	0,0°	50%	50%
(-) -Milchsäure . . . . .	—	—	-15°	—	ca. 100%
(-) -Milchsäure-methylester . . . . .	43° (14 mm)	—	-2,75°	—	ca. 100%
(-) - $\alpha$ -Methoxypropionsäure-methylester	32° (17 mm)	—	-59,2°	—	ca. 100%
Rac. Methyläthylcarbinol . . . . .	100°	—	—	50%	50%
(+) -Methyläthylcarbinol . . . . .	100°	—	+12,0°	4%	96%
(-) -Methyläthylcarbinol . . . . .	100°	—	-4,1°	64%	36%

1) *A. H. Pfund*, J. opt. Soc. Am. **37**, 558 (1947).

2) Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. *Frey-Wyssling* vom Institut für allgemeine Botanik an der ETH. für die Erlaubnis, die Aufdampfanlage dieses Instituts zur Herstellung der Selenfolien benützen zu dürfen.

3) Die zerstörungsfreie Entfernung der Acetylcellulosefolien erfordert einige Vorsichtsmassnahmen, insbesonders eine durch Versuch festzustellende optimale Auflösungsgeschwindigkeit.

4) Die Mittel zur Anschaffung des Monochromators, Vor- und Hauptverstärkers, des *Brown*-Recorders und zum Selbstbau des Polarimeters, der Stromversorgungsanlage und der übrigen Teile des Spektrographen verdanken wir einer Unterstützung durch die *Robert-Gnehm-Stiftung* an der ETH.

5) Für die Synthese und eingehendere Charakterisierung dieser Verbindungen verweisen wir auf die Dissertation von *H. J. Hediger*, ETH. 1954.

23. Aufnahmeverbedingungen. Die Frequenzmessung stützte sich in der Region  $10000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$  auf die Eichung mit Emissionslinien des Hg-Bogens und Absorptionslinien des  $\text{H}_2\text{O}$ . Die folgende Zusammenstellung gibt die verwendeten spektralen Halbwertsbreiten (HWB) wieder.

Frequenz	Prisma	Spektrale Spaltbreite $\text{cm}^{-1}$	Fehler der Frequenzmessung $\text{cm}^{-1}$
$9000\text{ cm}^{-1}$	LiF	18	20
$6000\text{ cm}^{-1}$	LiF	16	15
$3000\text{ cm}^{-1}$	LiF	10	3
$2500\text{ cm}^{-1}$	LiF	8	3

Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur an den flüssigen Substanzen in folgenden Schichtdicken durchgeführt:

Verbindung	Frequenzregion $\text{cm}^{-1}$	Schichtdicke für Transmission cm	Drehvermögen cm
(–)- $\alpha$ -Methoxypropionsäure-methylester	$13000\text{--}4000$ $4500\text{--}2000$	1,00 0,025	1,00 0,30
Methyläthylicarbinole . . . . .	$14000\text{--}6000$ $6000\text{--}3500$	1,00 0,025	1,00 0,30

Im Gebiet der Grundtöne (z. B.  $2900\text{ cm}^{-1}$ ) wurde durch Wahl passender Schichtdicken angestrebt, die Messung des Drehungsvermögens in der Umgebung der Absorptionsbanden bis zu Frequenzen fortzuführen, die sich von der Energieresonanzfrequenz nur um ca. die halbe Linienbreite unterschieden. In dieser Gegend ist ein Maximum des Betrages des Drehungsvermögens zu erwarten. Die Schichtdicke spielt hierbei eine wichtige Rolle, da für die Erreichung einer genügenden Messgenauigkeit die Transmission den Wert 0,3 nicht unterschreiten darf.

24. Messmethode und Abschätzung der Fehler. Trägt man die Ausschläge des *Brown*-Recorders bei fester Wellenlänge gegen die Stellung des Analysators auf, so ergeben sich die bereits erwähnten, in Fig. 2 wiedergegebenen Auslöschungskurven<sup>1)</sup>. Der max. Polarisationsgrad betrug ca. 95%; parallele und gekreuzte Stellung liessen sich aus diesem Grunde nur auf ca.  $1^\circ$  genau feststellen. Um dennoch kleine Drehungswinkel mit genügender Genauigkeit messen zu können, wurde wie folgt verfahren:

Zunächst wurde Racemat in den Strahlengang gebracht und durch Versuch jene Links- und Rechtsdrehung ermittelt, die denselben Ausschlag ergaben. Aus den so bestimmten Punktpaaren wurde die Mittellinie der Auslöschungskurve konstruiert. Analog wurde die Mittellinie der Auslöschungskurve der optisch aktiven Verbindungen bestimmt; die Neigung der Mittellinien gegeneinander wurde hierauf als Maß für das Drehungsvermögen des optisch aktiven Isomeren betrachtet. Die Mittellinie der Auslöschungskurven wurde meist aus sechs verschiedenen Punktpaaren bestimmt.

Das Streuungssquareat der Einzelmessungen wurde nach der bekannten Formel bestimmt:

$$\sigma^2 = \sum_{k=1}^n \frac{(x_k - \bar{x})^2}{n-1} .$$

<sup>1)</sup> Es wurde dabei Linearität des ganzen Verstärker- und Anzeigesystems vorausgesetzt.

<sup>2)</sup> Vgl. Anmerkung 1, Seite 1130.

Im allgemeinen ergaben sich Streuungen von 0,04—0,06<sup>g</sup> für die Einzelmessungen.

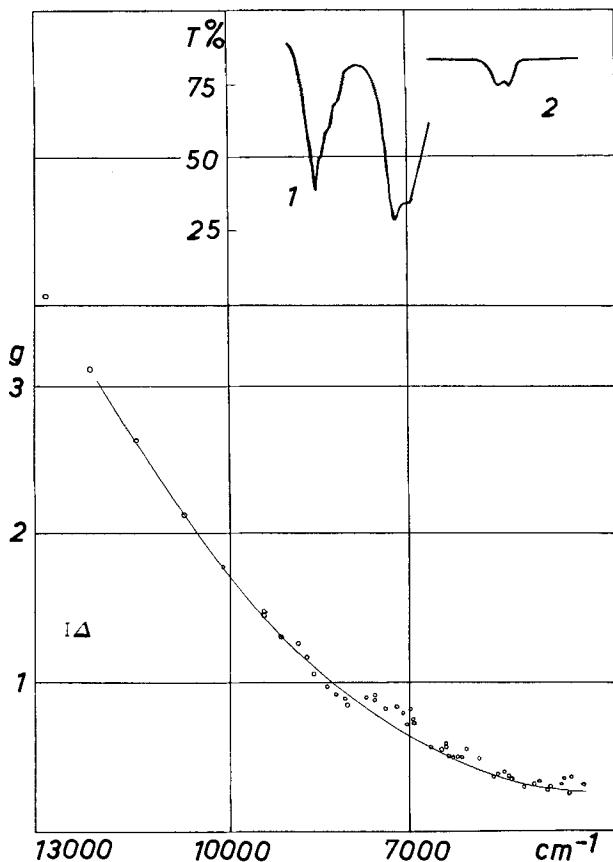


Fig. 3a.

Infrarotspektrum (Schichtdicken: Kurve 1: 1 cm, Kurve 2: 0,025 cm) und Rotationsdispersion von  $\alpha$ -Methoxypropionsäure-methylester zwischen 13 000 und 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3. Messresultate und Diskussion.

Die an  $(-)\alpha$ -Methoxypropionsäure-methylester und an  $(+)$ - und  $(-)$ -Methyläthylcarbinol beobachteten Transmissionsskurven bzw. Drehungsvermögen sind in den Fig. 3a, 3b und 4a, 4b resp. als Messpunkte dargestellt. Wir beschränken uns an dieser Stelle auf die qualitative Interpretation der Messungen; auf eine eingehendere theoretische Diskussion werden wir in der folgenden Mitteilung zurückkommen. Beim  $(-)\alpha$ -Methoxypropionsäure-methylester ver-

<sup>1)</sup> Zur genaueren Analyse der Streuungsquadrate wurde in einzelnen Fällen die Mittellinie der Auslöschungskurve durch eine Regressionsgerade dargestellt und deren Bestimmungsmass und Reststreuung berechnet. Man erhält auf diese Weise keine wesentliche Verbesserung der Genauigkeiten bzw. des Präzisionsmasses.

läuft zwischen 11000 und ca. 4000  $\text{cm}^{-1}$  das Drehvermögen  $[\alpha]$  annähernd nach der *Biot'schen Formel*<sup>1)</sup>:

$$[\alpha]_{20^\circ} = 0,0790 - 1,90 \cdot 10^{-5} \tilde{\nu} + 1,55 \cdot 10^{-9} \tilde{\nu}^2 + 2,00 \cdot 10^{-13} \tilde{\nu}^3 \text{ grad/cm. } ^2 \quad (3-1)$$

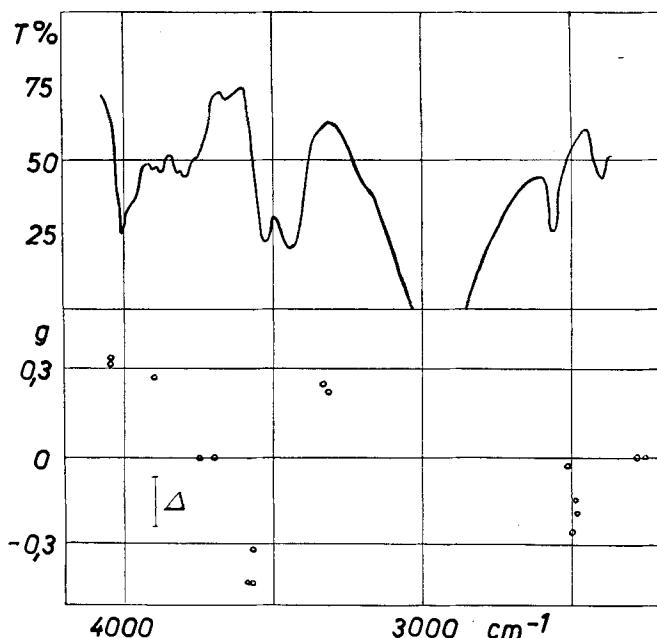


Fig. 3b.

Infrarotspektrum (Schichtdicke 0,025 cm) und Rotationsdispersion von  $\alpha$ -Methoxypropionsäure-methylester zwischen 4500 und 2000  $\text{cm}^{-1}$  (Schichtdicke 0,3 cm).

An zahlreichen Stellen des Intervalls 11000 ... 4000  $\text{cm}^{-1}$  weicht das beobachtete Drehvermögen vom glatten durch die *Biot'sche Formel* gegebenen Verlauf (in Fig. 3 b durch die ausgezogene Kurve dargestellt) weit mehr als um die mittleren Messfehler ab. Die meisten dieser Abweichungen scheinen zudem mit den bei den gleichen Frequenzen beobachtbaren Absorptionsbanden zusammenzuhängen<sup>3)</sup>. Man kann die beobachteten Drehvermögen in dieser Region interpretieren als Überlagerung der durch die *Biot'sche Kurve* (3-1) beschriebenen UV.-Anteile und der IR.-Anteile eines Obertons der  $\nu(\text{CO})$ -Schwingung (negativ) und eines Obertons einer  $\nu(\text{CH})$ -Schwingung. Dabei werden die letzteren Anteile als angenähert durch Dispersionskurven beschreibbar angenommen. Besonders stark ausgeprägt ist die Rotationsdispersion des (-)- $\alpha$ -Methoxypropionssäure-

<sup>1)</sup> Siehe z. B. M. Born, Optik, I. c., S. 529.

<sup>2)</sup> Die Konstanten dieser Formel sind durch quadratische Ausgleichsrechnung bestimmt.

<sup>3)</sup> Wahrscheinlich sind diese Absorptionsbanden einfache Kombinations- und Obertöne von  $\nu(\text{CH}) \approx 2900 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu(\text{CO}) \approx 1740 \text{ cm}^{-1}$ .

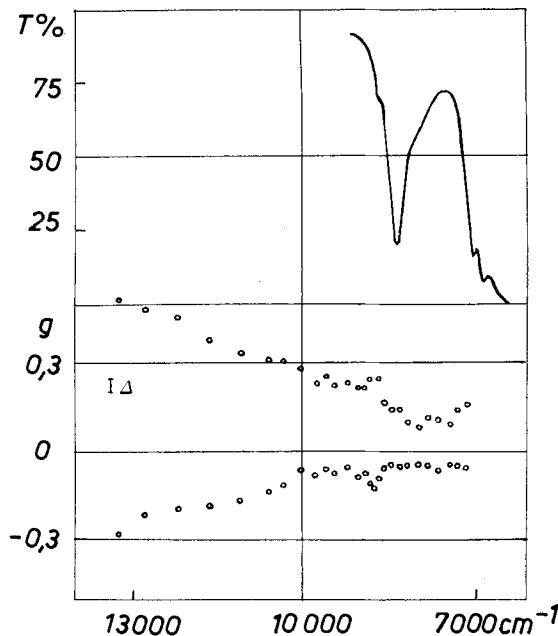


Fig. 4a.

Infrarotspektrum (Schichtdicke 1 cm) und Rotationsdispersion von Methyläthylcarbinol zwischen 14000 und 6000  $\text{cm}^{-1}$ .

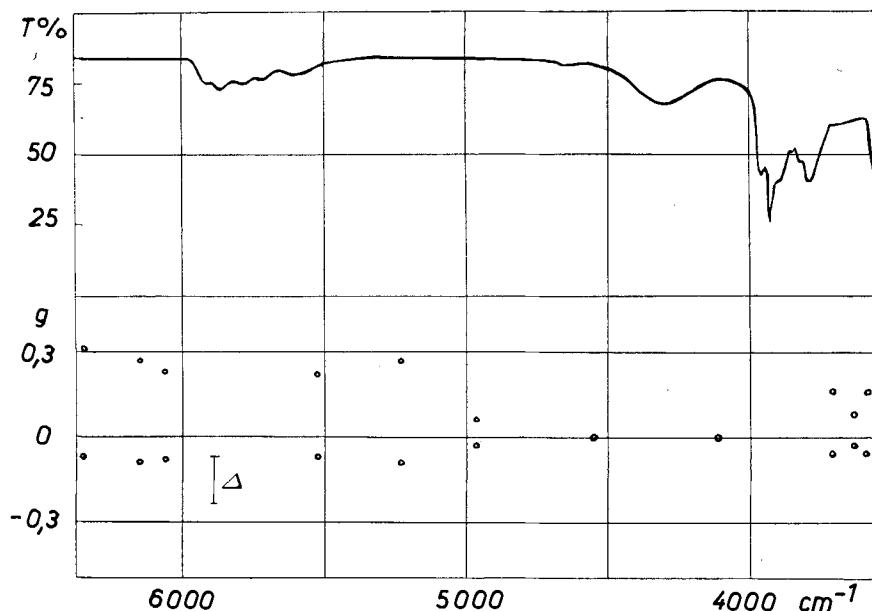


Fig. 4b.

Infrarotspektrum (Schichtdicke 0,025 cm) und Rotationsdispersion von Methyläthylcarbinol zwischen 6000 und 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

methylesters zwischen 4500 und 2500  $\text{cm}^{-1}$  (siehe Fig. 3 b). Im Gebiet der Absorptionsbande bei 3500  $\text{cm}^{-1}$ <sup>1)</sup> verläuft  $[\alpha]$  fast exakt nach einer Dispersionskurve. Im Gebiet der  $\nu(\text{CH})$ -Grundschwingungen konnte infolge des hohen Absorptionskoeffizienten das Drehvermögen nicht durchwegs ausgemessen werden. Nur auf der langwelligen Flanke dieser Bande konnte eine starke Dispersion des in diesem Frequenzgebiet ausserhalb der Absorptionsbanden unmessbar kleinen Drehvermögens beobachtet werden<sup>2)</sup>.

Ähnlich lassen sich die Messresultate an Methyläthylcarbinol interpretieren. Der UV.-Anteil der *Biot'schen* Formel des (+)-drehenden Antipoden zwischen 13000 und 7000  $\text{cm}^{-1}$  wird

$$[\alpha]_{20^\circ} = -0,014 + 0,42 \cdot 10^{-6}\tilde{\nu} + 6,30 \cdot 10^{-10} \cdot \tilde{\nu}^2 \text{ grad/cm.} \quad (3-2)$$

Die Infrarot-Anteile dürften Anlass geben zu den u. a. bei 8550 und 6600  $\text{cm}^{-1}$  beobachtbaren Rotationsdispersionen, welche auf Oberbönen von  $\nu(\text{CH})$  zurückführbar scheinen. Bei den  $\nu(\text{CH})$ - und  $\nu(\text{OH})$ -Banden gelang uns bisher keine sichere Messung der Dispersionskurve<sup>3)</sup>.

Wir danken der *Robert Gnehm-Stiftung* der ETH, für die Gewährung eines Beitrages zur Anschaffung der für diese Untersuchung benötigten Geräte. Ferner danken wir dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Ferner danken wir Herrn Prof. V. Prelog für die Anregung zu dieser Arbeit und für zahlreiche wertvolle Diskussionen und Ratschläge.

### Zusammenfassung.

Es wird ein Transmissions-Polarimeter mit Selenfolien für das infrarote Gebiet, passend zum *Perkin-Elmer*-Infrarotspektrometer beschrieben.

Mit Hilfe dieses Infrarot-Polarimeters wurde das Drehvermögen von (–)- $\alpha$ -Methoxypropionsäure-methylester und (+)- und (–)-Methyläthylcarbinol im Gebiet 13000–2500  $\text{cm}^{-1}$  ( $0,75\text{--}4\mu$ ) gemessen. Das beobachtete Drehvermögen dieser Verbindungen wurde auf einen Beitrag der im Ultravioletten liegenden Absorptionsbanden und auf Beiträge von im nahen Infrarot liegenden Banden zurückgeführt. Die beim (–)- $\alpha$ -Methoxypropionsäure-methylester gefundene Rotationsdispersion bei 2800  $\text{cm}^{-1}$  scheint die erste bisher an organischen Substanzen beobachtete Dispersion des Drehvermögens in der Nähe einer  $\nu(\text{CH})$ -Grundschwingung zu sein.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

<sup>1)</sup> Es dürfte sich hierbei um den ersten Oberton von  $\nu(\text{CO})$  handeln.

<sup>2)</sup> Unseres Wissens ist dies die erste Beobachtung der Rotationsdispersion in der Gegend der Absorptionsbande eines Grundtones einer organischen Substanz im infraroten Gebiet.

<sup>3)</sup> Eine Untersuchung der Messtechnik ergab, dass mit Hilfe eines etwas anders konstruierten Beleuchtungskondensors eine Messung der Dispersion wenigstens in nicht zu grosser Nähe der  $\nu(\text{CH})$ -Bande möglich ist. Hierauf werden wir später zurückkommen.