

- [7] (R)-BINAP: (R)-2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl: a) H. Takaya, K. Mashima, K. Koyano, M. Yagi, H. Kumobayashi, T. Taketomi, S. Akutagawa, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 629; (R,R)-CHIRAPHOS: (2R,3R)-Bis(diphenylphosphanyl)butan; Pd-CHIRAPHOS-Komplex: b) Y. Yamaguchi, T. Shima, T. Yamagishi, M. Hida, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5049.
- [8] Ähnliches beobachteten auch Hayashi et al. bei der asymmetrischen Reduktion von Allylestern mit Ameisensäure und einem Katalysator aus Pd und einem chiralen Phosphan: T. Hayashi, H. Iwamura, M. Naito, Y. Matsumoto, Y. Uozumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 775.
- [9] (R)-MOP: (R)-2-(Diphenylphosphanyl)-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl; a) T. Hayashi, *J. Synth. Org. Chem. Jpn* **1994**, *52*, 900; b) Y. Uozumi, T. Hayashi, *Pure. Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1911; c) Y. Uozumi, N. Suzuki, A. Ogiwara, T. Hayashi, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4293; d) Y. Uozumi, A. Tanahashi, S.-Y. Lee, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1945.
- [10] Die optische Reinheit wurde per HPLC an einer Chiracel-AD-Säule bestimmt. Alle isolierten neuen Verbindungen gaben passende spektroskopische Daten (IR, NMR, MS) und korrekte Elementaranalysen oder hochaufgelöste Massenspektren.
- [11] 1,2-Additionsprodukt ausgehend von Cyclopentenon:  $[\alpha]_D^{25} = 36.32$  ( $c = 1.02$  in  $\text{CHCl}_3$ ); 1,2-Additionsprodukt ausgehend von Cycloheptenon:  $[\alpha]_D^{25} = -35.65$  ( $c = 0.92$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Die absoluten Konfigurationen wurden nicht bestimmt.
- [12] Der Alkohol **6** wurde in einer Shapiro-Reaktion mit dem *p*-Toluolsulfonylhydrazon von Cyclohexanon und *n*-Nonanal in 48% Ausbeute hergestellt. R. H. Shapiro, *Org. React. (N.Y.)* **1976**, *13*, 405; siehe auch: N. E. Schore, M. J. Knudsen *J. Org. Chem.* **1997**, *52*, 569.
- [13] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974.
- [14] V. S. Martin, S. S. Woodard, T. Katsuki, Y. Yamada, M. Ikeda, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6237.
- [15] Eine Verbindung, die **6** sehr ähnelt, gibt unter den Bedingungen der kinetischen Racematspaltung nach Sharpless mit L-(+)-DIPT effizient den (R)-Alkohol.<sup>[14]</sup> Die optische Reinheit von (R)-**6** wurde durch Mosher-Analyse bestimmt.
- [16] Obwohl die hoch diastereoselektive Epoxidierung von (R)-**6** auch ohne Zugabe des chiralen Tartrates möglich ist, gaben wir zur Erhöhung der optischen Reinheit des Epoxyalkohols **8** (–)-Tartrat zu, das den gleichen Chiralitätsinn wie (R)-**6** aufweist (matched-pair).
- [17] D. P. G. Hamon, R. A. Massy-Westropp, J. L. Newton, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 771.
- [18] Das Diol **9** muß für die Oxidation des Phenylselenids geschützt werden, da das Selenid sonst unter den Reaktionsbedingungen zum Epoxyalkohol **8** zerfällt.
- [19] Ausgehend vom Epoxyalkohol **7** (49% ee), der in der ersten kinetischen Racematspaltung von **6** mit (+)-Tartrat isoliert wurde, erhielt man durch Anwendung der gleichen Reaktionssequenz (R)-**2** (43% ee). Wir nehmen daher an, daß am quartären OH-substituierten Kohlenstoffatom von **9** während der weiteren Reaktionsschritte keine Epimerisierung stattfindet.
- [20] a) E. J. Corey, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4926; b) M. P. Cook, Jr., R. M. Parlman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5225; c) L. S. Hegedus, R. J. Perry, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4955; d) J. Collin, J. L. Namy, F. Dallemer, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3118.

## Ionisierung von Ozon/Chlorfluorkohlenwasserstoff-Gemischen in Atmosphären gasen: Bildung und Dissoziation von $[\text{CHX}_2\text{O}_3]^+$ -Komplexen (X = Cl, F)\*\*

Fulvio Cacace, Giulia de Petris,\* Federico Pepi, Marzio Rosi und Antonio Sgamellotti

Das Interesse an chemischen Wechselwirkungen zwischen Ozon und halogenierten Kohlenwasserstoffen sowie deren Auswirkungen auf den Abbau der Ozonschicht konzentrierte sich bislang fast ausschließlich auf neutrale Spezies. Mit dem Aufkommen von Massenspektrometern, die auf Raketen montiert werden konnten, hat man Kenntnis von einer umfangreichen Ionenchemie in der Atmosphäre erhalten, und es konnte gezeigt werden, daß die Lebensdauern einiger Schadstoffe durch ionische Reaktionen begrenzt sind.<sup>[1]</sup> Dies hat zum Studium ionisierter halogener Kohlenwasserstoffe in Atmosphären gasen<sup>[2–4]</sup> sowie der Ionenchemie des Ozons angeregt, die unter anderem zum Nachweis solch schwer zu bestimmender Kationen wie  $\text{O}_3\text{H}^+$  führte,<sup>[5]</sup> dessen Beitrag zur Chemie der höheren Atmosphäre schon seit langem postuliert worden war.<sup>[6, 7]</sup> Bislang sind jedoch Ozon und halogenierte Kohlenwasserstoffe immer getrennt untersucht worden, und über die Ionenchemie von Gasen, die beide Spezies enthalten, ist bislang nichts bekannt – ganz im Unterschied zu dem beim Studium der entsprechenden homolytischen Reaktionen erfolgreich angewendeten Ansatz.

Hier berichten wir über die Ergebnisse einer ersten Untersuchung, die speziell die ionischen Reaktionen von Ozon und halogenierten Kohlenwasserstoffen in Atmosphären gasen ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) berücksichtigt. Zwar wurden mehrere halogenierte Methane – darunter  $\text{CHCl}_2\text{F}$ ,  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{CHF}_3$  und  $\text{CH}_3\text{F}$  – untersucht, doch konzentrieren wir uns auf ein typisches Beispiel, die Ionisierung von verdünnten  $\text{O}_2\text{CHCl}_2\text{F}/\text{O}_3$ -Gemischen. Das herausragende Charakteristikum der Experimente, die in der für die chemische Ionisierung (CI) dienenden Ionenquelle des Spektrometers durchgeführt wurden (siehe *Experimentelles*), ist die Addition von  $\text{CHClF}^+$  an Ozon [Gl. (1)]. Dieses Ion entsteht durch dissoziativen Ladungstransfer von  $\text{O}_2^+$  und  $\text{O}_3^+$  auf den halogenierten Kohlenwasserstoff [Gl. (2)].

[\*] Prof. Dr. G. de Petris, Prof. Dr. F. Cacace, Dr. F. Pepi

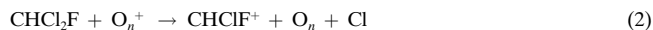
Dipartimento di Studi di Chimica e  
Tecnologia delle Sostanze Biologicamente Attive  
Università di Roma „La Sapienza“  
P. Aldo Moro, I-00185 Rom (Italien)  
Fax: (+39)06-49913602  
E-mail: depetris@axrma.uniroma1.it

Prof. Dr. M. Rosi, Prof. Dr. A. Sgamellotti  
Centro di Studi CNR, Calcolo Intensivo di Scienze Molecolari  
Dipartimento di Chimica Università di Perugia  
Via Elce di Sotto 8, I-06100 Perugia (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Università di Roma „La Sapienza“ und von der Università di Perugia sowie vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) gefördert.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Der Prozeß (2) wurde durch Fourier-Transform-Ionencyclotron-Resonanz (FT-ICR)-Untersuchungen in der Reaktion von isolierten  $\text{O}_3^+$ -Ionen mit  $\text{CHCl}_2\text{F}$  bei  $10^{-8}$ – $10^{-7}$  Torr nachgewiesen. Die ineffiziente Stoßdesaktivierung in diesem Druckbereich verhindert den Nachweis von **1**, da jeder gebildete Komplex sofort einer Rückdissoziation unterliegen würde. Die Stoßdesaktivierung ist bei höheren Drücken bis zu 0.5 Torr, die für  $\text{O}_2/\text{Cl}$ -Experimente typisch sind, deutlich effektiver, wodurch eine Stabilisierung und damit auch der Nachweis von **1** möglich wird. Die Stoßaktivierungs-Dissoziation (CAD)-Massenspektren (CAD = collisionally activated dissociation) einer stabilen Population von **1** zeigen, wie für ein durch elektrostatische Wechselwirkungen gebildetes Addukt zu erwarten war, ausschließlich das  $\text{CHClF}^+$ -Fragment, entsprechend der Rückdissoziation des Komplexes in seine Komponenten. Die Ionen **1** mit überschüssiger innerer Energie unterliegen einer metastabilen Dissoziation, wie das MIKE-Spektrum (MIKE = mass-analyzed ion kinetic energy) zeigt (Abbildung 1).

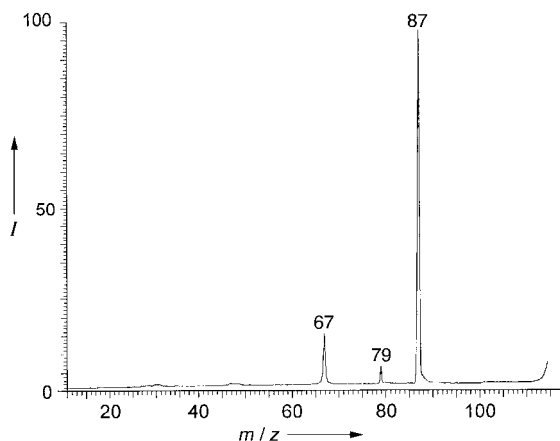
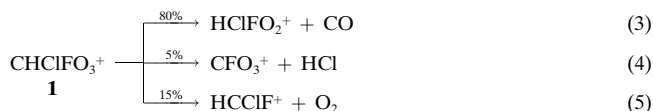


Abbildung 1. Typisches MIKE-Spektrum von  $\text{CH}^{35}\text{ClFO}_3^+$ -Ionen mit den Fragmenten  $\text{HFCIO}_2^+$  ( $m/z$  87),  $\text{CFO}_3^+$  ( $m/z$  79) und  $\text{CHClF}^+$  ( $m/z$  67).  $I$  = Intensität.

Unter den beobachteten metastabilen Reaktionen [Gl. (3)–(5)] ist der dominierende Prozeß (3) sehr bemerkenswert, beinhaltet er doch eine außergewöhnliche molekulare Reor-



ganisation, die durch den Bruch aller ursprünglich vorhandenen Bindungen in der  $\text{HCClF}$ -Einheit gekennzeichnet ist. Die Beobachtung der Fragmentierung (3) sowie deren Bevorzugung gegenüber anderen Reaktionskanälen, insbesondere der einfachen Rückdissoziation (5) von **1** in seine Komponenten, waren so überraschend, daß weitere Experimente sowie theoretische Untersuchungen zu ihrer Bestätigung erforder-

lich wurden. Daher wurden MS/MS-Experimente durchgeführt, wobei die geladenen Fragmente der metastabilen Reaktionen (3)–(5) durch CAD-Spektrometrie untersucht wurden. Die in Abbildung 2 wiedergegebenen Ergebnisse

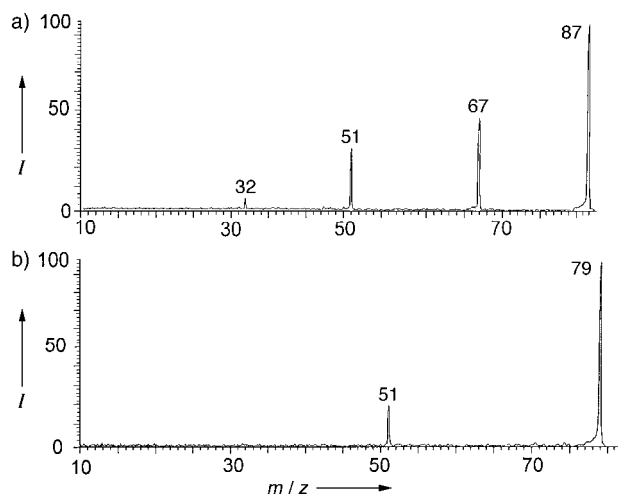


Abbildung 2. a) Typisches CAD-Spektrum von  $\text{HF}^{35}\text{ClO}_2^+$ -Ionen mit den Fragmenten  $\text{ClO}_2^+$  ( $m/z$  67),  $\text{FO}_2^+$  ( $m/z$  51) und  $\text{O}_2^+$  ( $m/z$  32). b) Typisches CAD-Spektrum des  $\text{CFO}_3^+$ -Ions mit dem Fragment  $\text{FO}_2^+$  ( $m/z$  51).  $I$  = Intensität.

stimmen mit den Zuordnungen durch MIKE-Spektrometrie völlig überein und liefern nützliche Informationen über die Strukturen der metastabilen Ionen und so auch über deren Vorstufen. Die geladenen Produkte der Reaktionen (3) und (4) unterliegen den stoßinduzierten Fragmentierungen (6) bzw. (7). Das nach Gleichung (5) gebildete geladene Frag-



ment  $\text{HCClF}^+$  – das isobar mit einem anderen möglichen Fragment,  $\text{ClO}_2^+$ , ist – wurde aufgrund der Übereinstimmung seines CAD-Spektrums mit dem des aus  $\text{CHCl}_2\text{F}$  erhaltenen Modells  $\text{HCClF}^+$  identifiziert.

Die theoretische Analyse wurde mit der Dichtefunktionaltheorie<sup>[8]</sup> unter Verwendung des Hybrid-B3LYP-Funktional<sup>[9]</sup> zur Bestimmung der stationären Punkte und der Schwingungsfrequenzen durchgeführt. Einzelpunkt-Energieberechnungen optimierter Geometrien (Abbildung 3) erfolgten nach dem CCSD(T)-Ansatz.<sup>[10, 11]</sup> Übergangszustände wurden mit der Quasi-Newton-Methode des synchronen Übergangs lokalisiert.<sup>[12]</sup> Die Nullpunktenergien aus Rechnungen auf dem B3LYP/6-311-G(d,p)-Niveau wurden zu den CCSD(T)-Energien addiert, und die Gesamtenergien der betrachteten Spezies bei 0 K wurden auf 298 K durch Berücksichtigung der Translations-, Rotations- und Schwingungsbeiträge korrigiert; alle Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 94 durchgeführt.<sup>[13]</sup>

Das Produkt der Assoziationsreaktion (1) ist die Spezies **1**, bei der an ein tetraedrisches Kohlenstoffatom je ein H-, F-

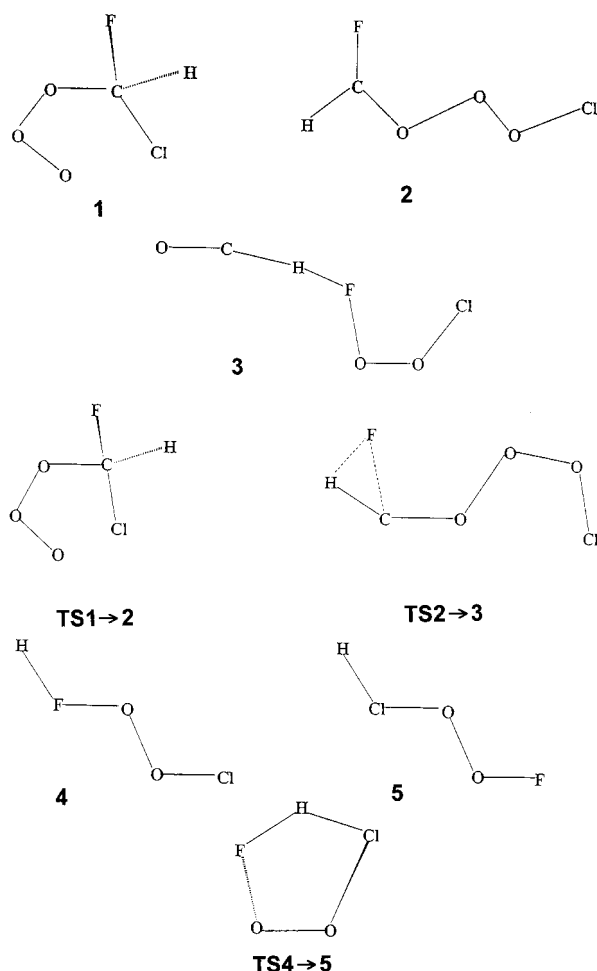


Abbildung 3. Optimierte Geometrien relevanter Ionen. Die genauen geometrischen Parameter und Energien sind in den Hintergrundinformation zu finden.

und Cl-Atom sowie ein leicht verzerrtes  $O_3$ -Molekül gebunden sind. Das Addukt **1** kann unter Rückdissoziation in seine Komponenten zerfallen oder aber zu **2** weiterreagieren, einem im wesentlichen elektrostatisch an  $ClO_2^+$  gebundenen Formylfluorid-Molekül. Die Bildung von **2** über den Übergangszustand  $TS1 \rightarrow 2$  ist stark exotherm. Die Ionen **2** mit überschüssiger innerer Energie können über  $TS2 \rightarrow 3$  zum Isomer **3** reagieren, wobei der Übergangszustand etwa  $25 \text{ kcal mol}^{-1}$  oberhalb des  $CHClF^+/O_3$ -Niveaus liegt. Die Spezies **3**, bestehend aus einer nahezu linearen, an eine  $O_2Cl^+$ -Einheit gebundenen OCHF-Gruppe, kann CO abspalten. Dadurch entsteht das  $HFOOCl^+$ -Fragment **4**, welches seinerseits leicht HF abzuspalten vermag. Wie im Einschub in Abbildung 4 gezeigt, kann sich **4** auch über  $TS4 \rightarrow 5$  in das Isomer **5** umlagern, aus dem leicht HCl abgespalten werden kann.

Die in Tabelle 1 und in den Abbildungen 3 und 4 zusammengestellten theoretischen Ergebnisse geben eine zu-

Tabelle 1. Relevante thermochemische Daten [ $\text{kcal mol}^{-1}$ ] bei 298 K, berechnet auf dem theoretischen CCSD(T)-Niveau.

Prozeß	$\Delta\Delta H^\circ$	Energiebarriere
$CHClF^+ + O_3 \rightarrow 1$	-6.1	
$1 \rightarrow 2$	-31.8	5.5
$2 \rightarrow 3$	-0.8	63.0
$3 \rightarrow 4 + CO$	6.2	
$4 \rightarrow 5$	33.6	42.1
$4 \rightarrow ClO_2^+ + HF$	9.4	
$5 \rightarrow FO_2^+ + HCl$	19.2	

friedenstellende Erklärung für alle experimentellen Befunde, sowohl für das CAD-Spektrum des Addukts **1** als auch für alle Fragmente, die aus seiner metastabilen Fragmentierung hervorgehen. Die bemerkenswerte Sequenz unimolekularer Dissoziationen, wie sie durch die massenspektrometrischen und theoretischen Ergebnisse belegt wird, ist für **1** an sich nicht ungewöhnlich, sondern ist eine allgemeine, charakteristische Eigenschaft der gesamten Klasse der Addukte vieler  $CHX_3$ -Halogenkohlenwasserstoffe ( $X = Cl, F$ ), wobei die Geschwindigkeiten der konkurrierenden Fragmentierungskanäle allerdings zu einem gewissen Grad von der Art und der Zahl der Halogenatome abhängen.

### Experimentelles

Die verwendeten kommerziell erhältlichen Gase in Laborqualität mit Reinheiten von mindestens 99.99 Mol-% wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Ozon wurde nach früheren Angaben hergestellt, an Kieselgel adsorbiert und von diesem desorbiert.<sup>[14]</sup> Die halogenierten Kohlenwasserstoffe und die anderen Chemikalien waren ebenfalls in Laborqualität kommerziell erhältlich. Die FT-ICR-Experimente wurden mit einem 47e-APEX-Spektrometer von Bruker Spectrospin mit einem Bayard-Alpert-Ionisierungs-Druckmeßgerät und einer zylindrischen „unendlichen“ Zelle durchgeführt.<sup>[15]</sup> Die MIKE- und CAD-Spektren wurden mit einem Hybrid-ZAB-Spec-oa-TOF-Spektrometer mit umgekehrter Geometrie von Micromass Ltd. aufgenommen, dessen Cl-Quelle mit Thorium-modifizierten Filamenten für den Betrieb in einer  $O_3/O_2$ -Atmosphäre ausgestattet war.

Eingegangen am 8. März 1999 [Z13125]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2408–2410

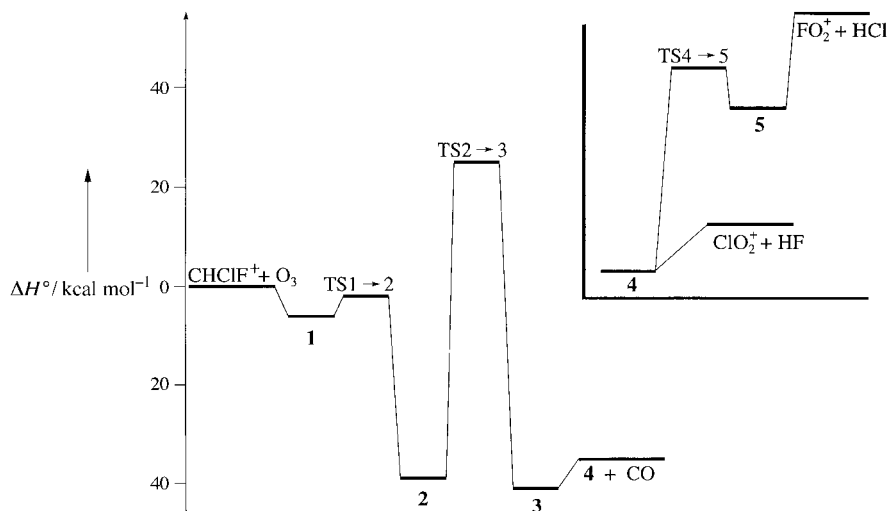


Abbildung 4. Energieprofil ( $\Delta H^\circ$ , 298 K) basierend auf den thermochemischen Daten in Tabelle 1.

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen • Gasphasenchemie • Halogene • Massenspektrometrie • Ozon

- [1] D. Smith, D. Spaniel, *Mass Spectrom. Rev.* **1995**, 14, 255, zit. Lit..
- [2] A. B. Raksit, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1986**, 69, 45.
- [3] R. A. Morris, A. A. Viggiano, S. T. Arnold, J. F. Paulson, J. F. Liebman, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5992.
- [4] M. A. Mendes, L. A. B. Moraes, R. Sparrapan, M. N. Eberlin, R. Kostianen, T. Kotiaho, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7869.
- [5] F. Cacace, M. Speranza, *Science* **1994**, 265, 208.
- [6] E. Lissi, J. Heicklen, *J. Photochem.* **1972**, 1, 39.
- [7] K. B. Mathiese, O. Grapen, P. N. Skancke, U. Wahlgren, *Acta Chim. Scand. Ser. A* **1983**, 37, 817.
- [8] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [9] P. J. Stevens, F. J. Devlin, C. F. Chabelowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- [10] R. J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1981**, 32, 359.
- [11] K. Ragavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 479.
- [12] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **1996**, 17, 49.
- [13] Gaussian 94, Revision C.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Peterson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [14] F. Cacace, R. Cipollini, G. de Petris, F. Pepi, M. Rosi, A. Sgamellotti, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1398.
- [15] P. Caravatti, M. Allemann, *Org. Mass Spectrom.* **1991**, 26, 514.

## Erkennung von Diastereomeren anhand ihrer Molekülgestalt durch NMR-Spektroskopie in einem chiralen flüssigkristallinen Lösungsmittel

Abdelkrim Meddour, Cécile Canlet, Luis Blanco und Jacques Courtieu\*

NMR-Spektroskopie in flüssigkristallinen Lösungsmitteln hat sich als Methode der Wahl zur Analyse von Enantiomeren erwiesen.<sup>[1]</sup> Dabei wurden die besten Ergebnisse mit lyotropen Flüssigkristallen erzielt, die aus organischen Lösungen des synthetischen Polypeptids Poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamat (PBLG) erhalten wurden.<sup>[2]</sup> Die lyotropen Phasen solcher Systeme sind seit langem bekannt. Als organische Cosolven-

tien kommen Lösungsmittel wie Dichlormethan, Chloroform, THF oder DMF in Frage.<sup>[3]</sup>

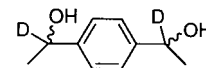
Wir konnten bereits in früheren Arbeiten zeigen, daß sich Enantiomere in flüssigkristallinen PBLG-Lösungen unterschiedlich anordnen.<sup>[4]</sup> Dies wirkt sich auf alle ordnungsabhängigen Wechselwirkungen aus, die NMR-spektroskopisch beobachtete werden können, auf die Anisotropien der chemischen Verschiebung, die Dipol-Dipol-Kopplungen und die Quadrupolaufspaltungen für Kerne mit der Kernspinzahl  $I > 1/2$  wie Deuterium. Anhand zahlreicher Beispiele, zu denen auch isotopenchirale Verbindungen zählen, konnten wir belegen, daß diese Methode zur Analyse von Enantiomeren leistungsfähiger und genereller anwendbar ist als alle bekannten NMR-Methoden.<sup>[5]</sup>

Die induzierte räumliche Anordnung von in flüssigkristallinen Phasen gelösten Molekülen hängt stark von deren Gestalt ab.<sup>[6]</sup> Wir sind daher der Frage nachgegangen, ob molekulare Ordnungsparameter, die sich auf das Aussehen der NMR-Spektren auswirken, zur Unterscheidung von Molekülen unterschiedlicher Gestalt verwendet werden können. Anders gesagt: Kann die NMR-Spektroskopie in flüssigkristallinen Lösungsmitteln zur Erkennung unterschiedlicher Molekülgestalten herangezogen werden?

In den Bereich der Formerkennung fällt auch das Problem der Unterscheidung von Diastereomeren. Die klassische NMR-Spektroskopie in isotropen Lösungsmitteln liefert für Diastereomergemische bereits sehr gut aufgelöste Spektren, so daß für eine verfeinerte NMR-Technik mit flüssigkristallinen Lösungsmitteln kein Bedarf besteht. Allerdings trifft dies nur zu, wenn die Chiralitätszentren sich in enger Nachbarschaft zueinander befinden. Sind sie aber durch vier oder mehr Bindungen voneinander getrennt, ist die Unterscheidung der Diastereomere und damit die Zuordnung der Signale zu den *threo*-/*erythro*-Formen einerseits und den *meso*-Formen andererseits äußerst schwierig. Wir berichten hier über die Möglichkeiten der NMR-Spektroskopie in flüssigkristallinen PBLG-Lösungen zur Unterscheidung von Diastereomeren mit weit voneinander entfernten Chiralitätszentren.

Für unsere Untersuchungen haben wir das  $\alpha,\alpha'$ -bisdeuterierte Diol **1** ausgewählt, das als *R,R*- und *S,S*-Enantiomer sowie in der *R,S*-*meso*-Form vorliegen kann. Zwischen den asymmetrischen Zentren liegen fünf Bindungen. Takemura et al. haben berichtet, daß das *meso*- und das *threo*-Diastereomer des nicht-deuterierten Analogons weder 500-MHz-<sup>1</sup>H-NMR- noch 125-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch zu unterscheiden sind.<sup>[7]</sup> Wallace et al. ist es gelungen, solche Stereoisomere nach Überführung in die entsprechenden Bis( $\alpha$ -methoxy- $\alpha$ -trifluormethylphenyl)essigsäureester (MTPA-, Mosher-Ester) NMR-spektroskopisch<sup>[8]</sup> zu unterscheiden.<sup>[9]</sup> Allerdings unterscheiden sich auch die Mosher-Ester der Stereoisomere NMR-spektroskopisch kaum.<sup>[8]</sup> Ist die NMR-Spektroskopie in flüssigkristallinen PBLG-Lösungen geeignet, um direkt alle Stereoisomere solcher Dirole zu unterscheiden?

Bei der Reduktion von 1,4-Diacetylbenzol mit NaBD<sub>4</sub> erhielt man eine statistische Mischung (25/25/50) der *R,R*-



**1**

[\*] Prof. J. Courtieu, Dr. A. Meddour, C. Canlet  
Laboratoire de Chimie Structurale Organique  
I.C.M.O., URA-CNRS 1384  
Bât. 410, Université Paris-Sud  
F-91405 Orsay Cedex (Frankreich)  
Fax: (+33) 1-69-15-81-05  
E-mail: courtieu@icmo.u-psud.fr  
Dr. L. Blanco  
Laboratoire des Carbocycles, I.C.M.O., URA-CNRS 478  
Bât. 420, Université Paris-Sud  
F-91405 Orsay Cedex (Frankreich)