

Wilhelm Schlenk jr.

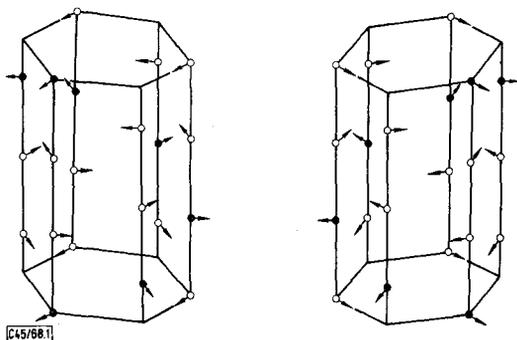
Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes durch hexagonale Harnstoff-Einschlußkristalle

Aus dem Ammoniak-Laboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ludwigshafen am Rhein

(Eingegangen am 2. Februar 1968)

Die aus der Hermannschen Strukturbestimmung¹⁾ gezogene Folgerung, daß es ein rechtsdrehendes und ein linksdrehendes Einschlußgitter geben muß, wurde durch konoskopische Untersuchung von Einkristallen als richtig erwiesen. Die optische Drehung wurde im Wellenlängenbereich von 578 bis 230 m μ gemessen. Die Drehwerte sind unabhängig von der Art der eingeschlossenen Gastmoleküle. Die früher provisorisch als „Gitter A“ bezeichnete Spiegelbildform enthüllte sich als die linksdrehende, Gitter B als die rechtsdrehende.

Aus dem Ergebnis der Strukturuntersuchung der Harnstoff-Einschlußverbindungen, die Hermann Anfang der vierziger Jahre in unserem Ammoniak-Laboratorium durchgeführt hat¹⁾, wurde 1952 der Schluß gezogen, daß es möglich sein sollte, durch Einschluß in das hexagonale Harnstoffgitter racemische Gemische zu zerlegen, weil die Zugehörigkeit zur Symmetrieklasse D_6 das Auftreten zweier spiegelbildlicher Formen des Einschlußgitters erwarten läßt (Abbild.).



Die Spiegelbildformen des hexagonalen Grundgitters der Harnstoffaddukte. (Die Kreise stellen die Sauerstoffatome der Harnstoffmoleküle vor, die Pfeile weisen in die Richtung, in der die NH_2 -Gruppen liegen)

¹⁾ s. W. Schlenk jr., Liebigs Ann. Chem. 565, 213 (1949).

Der Gedanke hat sich als fruchtbar erwiesen und eine Reihe von Untersuchungen zur Folge gehabt²⁾, zunächst über die Racemattrennung selbst, später über die Möglichkeit, mit Hilfe der Einschlußreaktion Konfigurationen zu ermitteln. Aber der Wunsch, die supponierten Spiegelbildformen der Einschlußkristalle direkt nachzuweisen und damit die Richtigkeit der entwickelten Vorstellungen unmittelbar zu beweisen, blieb lange Zeit unerfüllt. Hemiedrische Flächen, an denen man die beiden Spiegelbildformen der Kristalle äußerlich unterscheiden könnte, haben wir nie beobachtet; und der Nachweis der Enantiomorphie durch Prüfung der Kristalle auf optische Aktivität und Auffindung rechtsdrehender und linksdrehender Individuen begegnete der Schwierigkeit, daß die Harnstoff-Einschlußverbindungen, obwohl bekanntlich „gut kristallisierend“, meist als nadelförmige, zerbrechliche Prismen oder als dünne Blättchen auftreten. Beide Formen sind für polarisationsoptische Untersuchungen ungeeignet.

Konoskopische Untersuchung

Rein zufällig, bei der Verfolgung anderer Ziele, stießen wir aber im Laufe der Jahre schließlich doch auf einige Verbindungen, die eine Tendenz zur Ausbildung fehlerfreier plattenförmiger Einschlußkristalle mit ausreichender Dicke und ausreichendem Durchmesser zeigen. In erster Linie sind das solche von höheren Ketonen; aus anderen Verbindungsklassen fanden sich nur vereinzelt brauchbare Vertreter.

Polarisationsmikroskopisch kann schon an verhältnismäßig kleinen, ohne besonderen Aufwand gezüchteten Kristallen dieser Art die optische Aktivität erkannt und das Vorzeichen der Drehung ermittelt werden. Bei Betrachtung der Kristalle im konvergenten, polarisierten weißen Licht, in Richtung der Achse, bietet sich zwar nicht das Interferenzbild, das für stark optisch aktive Kristalle typisch ist: das Isogyrenkreuz ist im Zentrum *nicht* ausgelöscht. In der für optisch aktive Kristalle typischen Weise zerfällt jedoch bei Drehung des Analysators jeder isochromatische Ring in vier Bogenstücke, die sich *erweitern*, wenn der Sinn der Analysatordrehung und des Drehvermögens des Kristalls derselbe ist. Auch an der Farbenfolge, die man im Mittelfeld beim Drehen des Analysators beobachtet, kann man das Vorzeichen der optischen Drehung bei solchen Kristallen mit Leichtigkeit erkennen. Der Kristall dreht rechts, wenn sich bei Drehung des Analysators nach rechts die Farbfolge blau, rot, gelb einstellt³⁾.

²⁾ Ein Teil der Ergebnisse ist an folgenden Stellen behandelt: ^{2a)} *W. Schlenk jr.*, *Experientia* [Basel] **8**, 337 (1952); ^{2b)} *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG* (Erf. *W. Schlenk*), *Dtsch. Bundes-Pat.* 963 516 (1952), C. **1958**, 260; ^{2c)} 1009 185 (1955), C. **1958**, 260; ^{2d)} 1002 356 (1955), C. **1958**, 260; ^{2e)} 1074 583 (1958), C. **1960**, 13 520; ^{2f)} 1076 686 (1958), C. **1961**, 2090; ^{2g)} 1080 557 (1958), C. **1961**, 6676; ^{2h)} *W. Schlenk jr.*, *Angew. Chem.* **77**, 165 (1965); ²ⁱ⁾ *Festschrift der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, 100 Jahre BASF, S. 1–32, Ludwigshafen 1965.*

³⁾ s. hierzu z. B. *C. Leiß* und *H. Schneiderhöhn*, *Apparate und Arbeitsmethoden zur mikroskopischen Untersuchung kristallisierter Körper* in *Handbuch der mikroskopischen Technik*, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1914.

Messung der optischen Drehung

Schließlich gelang es auch, Einschlußkristalle zu züchten, die fehlerfrei und groß genug waren, um im Polarimeter untersucht werden zu können. In der Tabelle sind die für 10 Addukt-kristalle im Bereich von 578 bis 230 $m\mu$ gemessenen Drehwerte, umgerechnet auf 1 mm Schichtdicke, zusammengestellt.

In der zweiten und dritten Spalte der Tabelle sind die Dicke und das Vorzeichen der Drehung des jeweils untersuchten Kristalls vermerkt. Für eines der Addukte (Dodecanon-(3)) sind die an drei Kristallen ermittelten Werte aufgeführt. Wie man sieht, unterscheiden sich die Meßergebnisse bei Produkten mit *verschiedenem* Gastmolekül nicht stärker voneinander als bei den drei gleichartigen Kristallen. Das bedeutet, daß in den untersuchten Fällen die Gastmoleküle keinen meßbaren Einfluß auf den Drehwert des Kristalls ausüben. In der letzten Zeile der Tabelle ist zum Vergleich die Rotationsdispersion des Tiefquarzes angegeben (Werte aus der Literatur⁴), interpoliert für die Wellenlängen der Tabelle). Man sieht beispielsweise, daß bei 578 $m\mu$ die spezifische Drehung des Quarzes etwa 2.7mal, bei 230 $m\mu$ nur noch 1.3mal so groß ist wie die der Einschlußkristalle.

Folgerungen und Fragen

Die beiden Spiegelbildformen der Einschlußkristalle waren, solange man ihre optische Drehung nicht kannte, einstweilen als „A-Form“ und „B-Form“ des Gitters unterschieden worden^{2h}). Als A-Form galt diejenige, die als Impfkristall beispielsweise in einer Lösung von racemischem α -Methyl-buttersäure-decylester und Harnstoff das Wachsen von solchen Addukt-kristallen veranlaßt, die überwiegend die rechtsdrehende Form dieses Esters enthalten. Nunmehr konnte durch Impfungen mit optisch untersuchten Einkristallen der Anschluß an die älteren Untersuchungen hergestellt werden: die früher als A bezeichnete Spiegelbildform ist die linksdrehende, die als B bezeichnete die rechtsdrehende.

Die Frage, welcher absoluten Konfiguration des Kristalls nun die Rechtsdrehung bzw. Linksdrehung zugeordnet ist, kann noch nicht mit letzter Sicherheit beantwortet werden. Es scheint jedoch die Zuordnung die gleiche zu sein wie beim Quarz⁵): Rechtsdrehung des polarisierten Lichtes ist dort den Kristallen mit der Links-Schraubachse zugeordnet, die Drehung der Schwingungsebene „folgt“ also der Schraube. Die Argumente für die Zuordnung beim Einschlußgitter sollen mitgeteilt werden, wenn die Untersuchung abgeschlossen ist.

Wie erörtert, üben die Ketone als Gastsubstanzen, selbst optisch inaktiv, keinen erkennbaren Einfluß auf die spezifische Drehung der Kristalle aus. Welchen Beitrag zur Drehung des Einschlußkristalls mag aber eine Gastsubstanz liefern — Moleküle im Einschlußkristall linear geordnet —, die selbst optisch aktiv ist? Untersuchungen dieser Art sind begonnen. Der Eigendrehwert der Gastsubstanz muß hier einigermaßen hoch sein, um sich deutlich neben der spezifischen Drehung des Gitters

⁴) Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen, 5. Aufl., 2. Erg.-Bd., 2. Teil, S. 880, Verlag Julius Springer, Berlin 1931.

⁵) A. de Vries, Nature [London] **181**, 1193 (1958).

geltend machen zu können. Diese beträgt schon im gelben Licht von 578 m μ , umgerechnet auf die für den spezifischen Drehwert $[\alpha]$ von Flüssigkeiten geltende Schichtdicke von 10 cm, mehr als 800°.

Beschreibung der Versuche

Die verwendeten Ketone waren nach bekannten Verfahren hergestellt.

Die *Züchtung der Einkristalle* sei an einem Beispiel beschrieben. Eine Mischung von 150 ccm bei 22° gesättigter methanolischer *Harnstoff*-Lösung, 150 ccm Methanol und 20 ccm *Dodecanon*-(3), durch Fritte G 3 filtriert, wurde mit weiteren 25 ccm Methanol verdünnt und in eine 110 mm weite, 65 mm hohe Kristallisierschale mit plangeschliffenem Boden gebracht. Über die Schale wurde, Boden nach oben, eine zweite, 135 mm weite und 75 mm hohe Schale gestülpt. Die beiden Schalen standen auf einer 3 Blatt dicken Unterlage von Filtrierpapier auf einem Brett, das an einem Stativ aufgehängt war. Durch die Papierschicht wurde die Verdunstung des Methanols geregelt, durch die Aufhängung die Schale gegen störende Horizontal-Schwingungen des Gebäudes geschützt. Die Raumtemperatur war $22 \pm 1^\circ$. Nach 8 Tagen waren etwa 30% der Flüssigkeit verdunstet und die ersten Kristalle erschienen. Nach weiteren 7 Tagen war die Flüssigkeit auf 45% des Anfangsvolumens eingedunstet. Geeignete Kristalle, hexagonale Platten, wurden dem Gefäß mit der Pinzette entnommen und mit Filtrierpapier abgetrocknet. 23 wurden polarisationsmikroskopisch untersucht. 15 erwiesen sich als rechtsdrehende, 8 als linksdrehende. Eine der Platten, Durchmesser ca. 8 mm, Dicke 1.30 mm, wurde polarimetriert. Die Dicke der Kristalle wurde mit Mikrometerschraube oder Okularmikrometer gemessen.

Zu den *konoskopischen Untersuchungen* diente ein „Standard-Polarisationsmikroskop“ der Fa. Zeiss/Winkel, Göttingen.

Die *Rotationsdispersion* wurde in einem Spectropolarimeter (O. C. Rudolph and Sons, model No 70, serial No 512) gemessen. Die Rinne, die üblicherweise der Aufnahme der Küvetten dient, war durch eine exakt gearbeitete Dreikantschiene ersetzt, weil bei der Polarmetrierung von Kristallen genaue Justierung der Lage des Kristalls notwendig ist. Der Kristall war in der richtigen Orientierung mit Plastilin vor der Bohrung einer Trommel befestigt, die auf der Dreikantschiene lag.

Das Polarimeter war kombiniert mit einem Zeiss Spiegelmonochromator älterer Bauart. Als Lichtquelle diente eine mit stabilisiertem Gleichstrom von 220 Volt betriebene Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanauer Quarzlampengesellschaft, S 81, 80 Watt).

Die Durchführung von Impfun gen ist schon anderwärts beschrieben⁶⁾.

⁶⁾ z. B. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. I/1, S. 411, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958.