

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. ZINCKE & B. HELMERT, *Liebigs Ann. Chem.* **291**, 313 (1896).
 [2] J. P. HORWITZ in «Heterocyclic Compounds», herausgegeben von R. C. ELDERFIELD, John Wiley & Sons, New York, Vol. 7, p. 722 (1961); J. G. ERICKSON in «The Chemistry of Heterocyclic Compounds», Interscience Publishers Inc., New York, Vol. 10, p. 93 (1956).
 [3] F. J. WOLF & K. PFISTER 3rd, US.-Pat. 2489351 (1949).
 [4] F. ARNDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46**, 3522 (1913).
 [5] F. J. WOLF, R. M. WILSON JR., K. PFISTER 3rd & M. TISHLER, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4611 (1954); J. BENZ, US. Pat. 3075980 (1963); V. H. SMITH & B. E. CHRISTENSEN, *J. org. Chemistry* **20**, 829 (1955).
 [6] C. K. BANKS, *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 1127 (1944); H. ZOLLINGER, *Angew. Chem.* **73**, 125 (1961).
 [7] P. V. LAAKSO, R. ROBINSON & H. P. VANDREWALA, *Tetrahedron* **7**, 103 (1957).
 [8] G. VON HORNUFF & H.-J. FLATH, *Faserforschung und Textiltechnik* **12**, 559 (1961); E. HILLE, *Textilpraxis* **17**, 171 (1962).
 [9] U. BAUMGARTE, *Melliand Textilber.* **43**, 1297 (1962).

**75. Optische Aktivität von 6,7-Diphenyl-dinaphto-
 (2',1':1,2;1'',2'':3,4)-5,8-diaza-cyclooctatetraen (I) und
 3',6''-Dimethyl-1,2;3,4-dibenz-1,3-cycloheptadien-6-on (II) im Infrarot**

von H. R. Wyss und Hs. H. Günthard

(22. X. 65)

1. Einleitung. – Die optische Aktivität, wie sie seit ihrer Entdeckung durch BIOT [1] zwischen UV. und nahem IR. gemessen wird, hängt mit den Elektronenübergängen zusammen. Nach ROSENFELD [2] kommt dabei jedem Übergang des aktiven Systems (Kristall, Molekel) eine bestimmte Rotationsstärke zu, die mit den Matrixelementen des elektrischen und magnetischen Moments verknüpft ist.

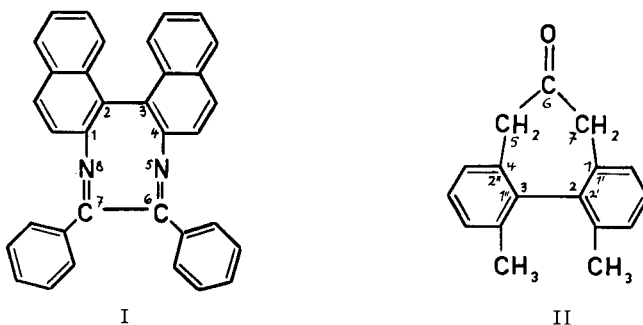
Man kann die Rotationsstärke eines Systems von Elektronen und Kernen, zwischen denen nur elektrostatische Kräfte wirksam sein sollen, unter Verwendung der BORN-OPPENHEIMER-Störungsrechnung [3] formulieren. Dann erscheint die Rotationsstärke eines Elektronenübergangs als Grösse nullter Ordnung, die Rotationsstärke eines Vibrationsüberganges aber als Grösse vierter Ordnung. Da der Entwicklungsparameter gleich der vierten Wurzel des Quotienten aus Elektronen- und Kernmasse ist, verhalten sich die genannten Rotationsstärken umgekehrt wie die Elektronenmasse zur mittleren Kernmasse. Die COTTON-Effekte der Vibrationsübergänge werden infolgedessen im Mittel um vier Zehnerpotenzen geringer ausfallen als jene der Elektronenübergänge.

Dieser Tatbestand verlangt für Messungen im Infrarot eine erheblich gesteigerte Empfindlichkeit der Polarimeter. Die niedrige spektrale Energiedichte der konventionellen Infrarot-Lichtquellen behindert die Erzielung der erforderlichen Messgenauigkeit stark.

Als einziger hat bis jetzt HEDIGER [4] Vibrations-COTTON-Effekte im Obertongebiet von α -Methoxypropionsäure-methylester und Methyl-äthyl-carbinol festgestellt. Der gemessene Effekt liegt allerdings kaum ausserhalb der Streuung. Ausserdem ist unterdessen in einem unechten COTTON-Effekt [5] eine mögliche apparative Erklärung für die Resultate gefunden worden.

2. Experimentelles. – 21. *Apparatur.* Das für diese Arbeit benützte Infrarot-Spektral-polarimeter wird an anderer Stelle [6] eingehend beschrieben, so dass hier eine Skizze genügt. Es handelt sich um ein automatisches Polarimeter, verwendbar zwischen 2 und 8 μ . Die Lichtquelle ist ein normaler Globar. Die Transmissionspolarisatoren enthalten je zwei dünne Germanium-Platten unter dem BREWSTER'schen Winkel. Der Polarisator pendelt mit 0,8 Hz und einer Amplitude von 8°. Das nach dem Detektor auftretende Signal der Frequenz 0,8 Hz korrigiert den Analysatorwinkel über einen Servokreis so lange, bis das Signal verschwindet. Die mit einem Potentiometer verfolgte Analysatorposition in Funktion der Wellenlänge ergibt das Rotationsdispersionsspektrum. Die Empfindlichkeit liegt um 1 Winkelminute herum.

22. *Substanzen I und II*¹⁾. Beide Molekeln zeigen im Sichtbaren grosse molare Drehungen. Für unsere Untersuchungen eigneten sich die recht schwache Absorption des CH-«Stretch» von I (vgl. Fig. 1) sowie der CO-Oberton von II.



Die Synthese von I folgte mit geringen Änderungen den Vorschriften von KUHN [7]. Für die brutale letzte Stufe, die Kondensation der optisch aktiven Form von 2,2'-Diamino-1,1'-dinaphtyl mit Benzil in der Schmelze bei 240°, konnte keine günstigere Variante gefunden werden.

Charakterisierung der Substanzen

- R-I Smp. 289° (Lit. [7]: 295°)
 $[M]_{578}(\text{CCl}_4) = -10309^\circ$ (Lit. [7]: $[M]_D(\text{Pyridin}) = -8750^\circ$)
 $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_2$ Ber. C 89,05 H 4,84 Gef. C 88,13 H 4,74%
- S-I Smp. 288° (Lit. [7]: 281°)
 $[M]_{578}(\text{CCl}_4) = +9372^\circ$
- R-II $[M]_{578}(\text{CCl}_4) = -1652^\circ$ (Lit. [8] [9])²⁾

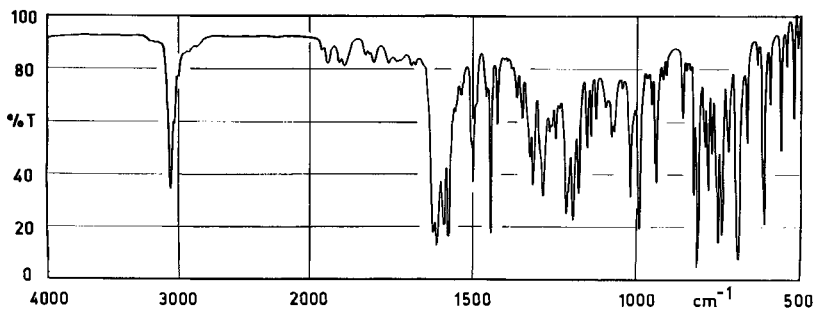


Fig. 1. IR.-Spektrum von I

1) Die Verbindung II wurde uns freundlicherweise von Hr. Prof. MISLOW in Princeton überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle danken möchten.

2) Aus den veröffentlichten Rotationsdispersionskurven können keine exakten Werte abgelesen werden.

Das IR.-Spektrum von I ist in Fig. 1 dargestellt (PERKIN-ELMER 125, Spaltprogramm 4. Lösungen in CHCl_3 , CS_2 , CCl_4).

23. *Messung des Drehvermögens.* Es wurden CCl_4 -Lösungen von 24,1 mMol/l bei R-I, 77,7 mMol/l bei S-I und 210 mMol/l bei R-II mit «LINDE Molecular Sieve» getrocknet und in 10-mm-Küvetten gemessen. Wegen der niedrigen Lichtenergie und des geringen Effekts (R-I, 2000 cm^{-1} : $\alpha < 2$ Winkelminuten) wurde bei stehender Wellenlänge gearbeitet und die Schreiberkurve, entsprechend einer Dauer von ca. 15 Min. pro Punkt, ausgemittelt. Um 3000 cm^{-1} (CH-Absorption) sowie zwischen 2400 und 2300 cm^{-1} (atmosphärische CO_2 -Absorption) reichte die Lichtenergie zur Messung nicht aus.

3. Zusammenfassung der Resultate. – Die Resultate sind in Fig. 2 und 3 dargestellt. Die ausgezogenen Kurven stellen die mit dem Rechenautomaten nach der Methode der kleinsten Quadrate extrapolierten DRUDE-Kurven aus dem Sichtbaren dar. Es wurde hiezu jene vereinfachte Zweiterm-DRUDE-Funktion der Form

$$[M] = \frac{a}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{b}{\lambda^2} \quad (1)$$

gesucht, welche die Daten im Sichtbaren (6 Werte zwischen 500 und 700 nm bei Verbindung I, 10 Werte zwischen 400 und 700 nm bei Verbindung II) am besten reproduziert.

Es ist kein Einfluss des CH-Grundtons und des CO-Obertons auf den Verlauf der Rotationsdispersionskurve zu bemerken. Der Drehwinkel im Infrarot kann aus der

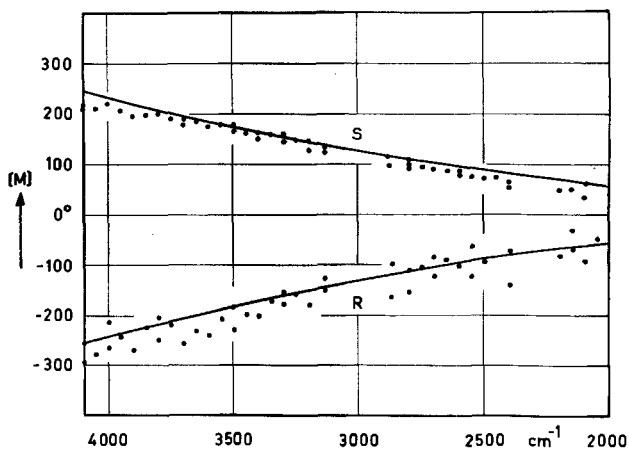


Fig. 2. IR.-Rotationsdispersion von R-I und S-I

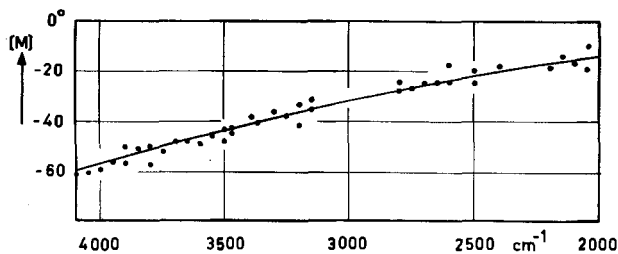


Fig. 3. IR.-Rotationsdispersion von R-II

Drehung im Sichtbaren durch Extrapolation mit der DRUDE-Funktion (1) im Rahmen der Messgenauigkeit exakt vorausgesagt werden.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für die Unterstützung dieser Arbeit (Gesuche Nr. 1938 und 2357).

Laboratorium für physikalische Chemie
der Eid. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. B. BIOT, *Mém. Inst. France* 7, 1 (1812).
 [2] L. ROSENFELD, *Z. Physik* 52, 161 (1928).
 [3] H. R. WYSS & Hs. H. GÜNTARD, Publikation in Vorbereitung.
 [4] H. J. HEDIGER & Hs. H. GÜNTARD, *Helv.* 37, 1125 (1954).
 [5] H. R. WYSS & Hs. H. GÜNTARD, Publikation eingereicht bei *J. opt. Soc. America*.
 [6] H. R. WYSS & Hs. H. GÜNTARD, Publikation eingereicht bei *Appl. Optics*.
 [7] R. KUHN & P. GOLDFINGER, *Liebigs Ann. Chem.* 470, 190 (1929).
 [8] K. MISLOW und Mitarbeiter & C. DJERASSI, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 4740 (1960).
 [9] K. MISLOW & C. DJERASSI, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5247 (1960).

76. Étude de la structure, par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique, de l'hydroxylapatite calcique et des orthophosphates dits tri- et octocalciques

par Cl. Vuilleumier et P. Lerch

(30 X 65)

1. Partie expérimentale. – Les microcristaux d'hydroxylapatite calcique (HAC) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, et d'orthophosphate tricalcique hydraté (PTCH), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, ont été préparés selon HAYEK [1] à 25° et à 95°, ceux d'orthophosphate dit octocalcique (POC), $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, selon WATSON [2], enfin les cristaux de plus grandes dimensions, par la précipitation en phase homogène [3] ou selon RATHJE [4]. Les modes opératoires détaillés ont été décrits dans de précédentes publications des auteurs [5] [6].

Les diagrammes aux rayons X ont été obtenus à l'aide d'une caméra de GUINIER, modifiée par DE WOLFF, et d'un générateur de rayons X K_α du cuivre, de 1,5405 Å; en outre, nous avons utilisé un appareil à diffraction des rayons X équipé d'un goniomètre NORELCO, avec la même radiation. Les micrographies et les figures de diffraction aux électrons ont été réalisées avec un microscope électronique HITACHI HU-11; pour certains un four électrique était incorporé au microscope. Les surfaces spécifiques ont été mesurées par la méthode des isothermes d'adsorption de B.E.T.

2. Comparaison des résultats de l'analyse aux rayons X, de l'examen au microscope électronique et de la mesure des surfaces spécifiques. – *Produits préparés selon HAYEK à 25°:* Les diagrammes aux rayons X des préparations microcristallines d'hydroxylapatite calcique et de phosphate tricalcique hydraté montrent des raies très élargies qui laissent prévoir de très petits cristaux (fig. 1 a). En effet, le diffractogramme du goniomètre NORELCO permet de calculer une dimension moyenne de 300 Å selon l'axe c (raie 002); cette détermination de la longueur des aiguilles est cependant rendue malaisée par la faible intensité des pics et le bruit de fond élevé. La micrographie électronique (fig. 2) montre des agrégats de fines aiguilles d'une longueur de 200 à 400 Å, et d'une largeur de 30 à 40 Å; les agrégats aux-mêmes ont une longueur