

Tabelle 1. Ausbeute und einige physikalische Daten der Verbindungen 2, 3, 5, 6, 7, 9 und 10. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (außer von 2, siehe Abb. 1) wurden bei 90 MHz in CDCl_3 aufgenommen.

| |
|---|
| 2, $^1\text{H-NMR}$: δ = 6.32 (q, 2H), 6.27 (q, 2H), 5.43 (m, 4H), 3.63 (sext, 2H), 2.58 (s, 2H) |
| 3, Fp = 156°C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.39 (m, 5H), 6.52 (q, 2H), 6.07 (q, 2H), 5.90 (q, 2H), 4.80 (m, 2H), 3.52 (m, 2H), 2.58 (m, 2H) |
| 5, Ausb. 8% (bez. auf 5a); Fp = 150°C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.5–7.0 (m, 8H), 5.38 (s, 4H), 4.21 (s, 2H), 3.06 (s, 2H) |
| 6, 7, Ausb. 4% (bez. auf 6a, 7a); $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.8 (m + s, 4H), 7.5–7.0 (m, 6H), 5.38 (m + s, 4H), 4.29 (s, 2H), 3.13 (s, 2H) |
| 9, Ausb. 15% (bez. auf 9a); Fp = 154°C; $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.1 (m, 4H), 6.42 (q, 2H), 5.43 (AA'BB', 4H), 2.95 (s, 2H), 2.5 (m, 6H), 2.2 (m, 2H) |
| 10, Ausb. 32% (bez. auf 9); Fp = 156°C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.64 (s, 2H), 7.63 (AA'BB', 4H), 6.70 (q, 2H), 5.63 (s, 4H), 4.10 (m, 2H), 2.92 (s, 2H) |

decanlösungen (10^{-5} M) in eine thermostatisierte Polarmeterküvette ($l = 5\text{ cm}$) gegeben; die Bildung von Naphthalin, Anthracen und Naphthacen wurde durch kontinuierliches Registrieren ihrer langwelligen UV-Absorption verfolgt. In Tabelle 2 sind die Arrhenius-Parameter der Cycloreversionen und der Temperaturbereich ihrer Bestimmung angegeben.

Tabelle 2. Aktivierungsparameter und Resonanzgewinn für die [4+2]-Cycloreversion der Addukte von Benzol an Arene.

| Verb. | ΔT [°C] | $\lg A$ | E_a [kcal/mol] | ΔG^+ (77°C) [kcal/mol] | ΔRE [kcal/mol] |
|-------|--------------------|----------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| 2 | 20–55 | 13.4 ± 0.2 | 16.5 ± 0.2 | 15.7 ± 0.1 | 40.0 |
| 4 | 0–14 | 12.1 ± 0.6 | 19.6 ± 0.8 | 20.8 ± 0.1 | 30.5 |
| 10 | 20–45 | 12.3 ± 0.2 | 21.8 ± 0.6 | 22.6 ± 0.1 | 26.4 |
| 5 | 56–80 | 15.5 ± 0.4 | 29.3 ± 0.7 | 25.3 ± 0.2 | 16.8 |
| 6, 7 | 80–95 | 14.9 ± 0.4 | 30.8 ± 0.6 | 28.6 ± 0.2 | 11.5 |

Zwischen der beobachteten Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^+ für die Cycloreversion der Addukte und dem nach der SCF-MO-Methode^[6] berechneten Gewinn an Resonanzenergie ΔRE besteht die Linearbeziehung

$$\Delta G^+ = 33.3 \pm 0.9 - (0.43 \pm 0.03) \cdot \Delta RE$$

mit dem Korrelationskoeffizienten $r = 0.995$ und der Vertrauensgrenze von 99%. Der Übergangszustand für die Cycloreversion der Addukte wird also einheitlich um 43% der zu gewinnenden Resonanzenergie gesenkt; ΔG^+ überstreicht einen Bereich von 13 kcal/mol. Strukturelle Parameter bewirken in der Reihe der eng verwandten Addukte

offenbar keine Änderung von ΔG^+ . Die gefundene Linearbeziehung ist nur mit einem Synchronprozeß zu vereinbaren, da bei der Lösung von nur einer Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Resonanzgewinn in den intermediären Diradikalen nur in einem Bereich von 2 kcal/mol variiert^[7].

Eingegangen am 5. Dezember 1985 [Z 1569]

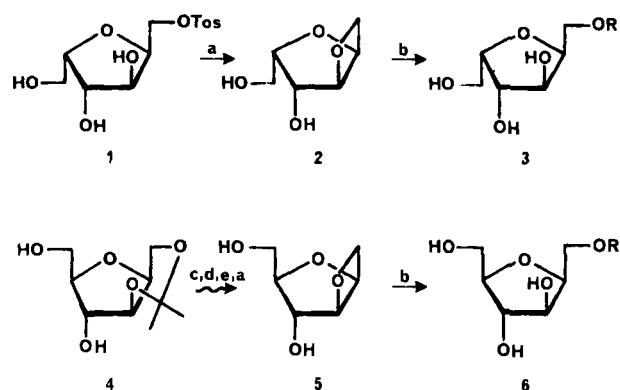
- [1] W. Grimme, H.-G. Köser, *Angew. Chem.* 92 (1980) 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 307.
- [2] W. Grimme, G. Reinhardt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 617.
- [3] Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Wirz, Universität Basel, für die freundliche Einladung, diese Messung in seinem Arbeitskreis durchzuführen.
- [4] Hier beschriebene Synthese: R. Waldruff, Dissertation, Universität Köln 1983; 5 wurde erstmals von N. C. Yang, M.-J. Chen, P. Chen, K. T. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 853, erhalten; siehe auch *ibid.* 106 (1984) 7310.
- [5] K. Takeda, J. Horibe, H. Minato, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1973, 2212.
- [6] M. J. S. Dewar, C. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 789.
- [7] W. C. Herndon, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2119.
- [8] Anmerkung bei der Korrektur: *o,p'*-Dibenzol 2 ist inzwischen unabhängig auf einem anderen photochemischen Weg erzeugt und durch sein UV-Spektrum charakterisiert worden (R. Braun, M. Kummer, H.-D. Martin, M. B. Rubin, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1059). Die dort angegebene Halbwertszeit bei 40°C von ca. 5 ms kommt der von uns zu 10.0 ms gemessenen nahe.

Flüssigkristalle auf Kohlenhydratbasis: Mesogene 1-O-Alkylderivate von 2,5-Anhydrohexitolen**

Von Peter Köll* und Michael Oelting

Obwohl Emil Fischer bereits Anfang des Jahrhunderts über das merkwürdige Schmelzverhalten einiger amphiphiler O-Alkylglycoside berichtete und erste systematische Untersuchungen zu den flüssigkristallinen Eigenschaften dieser Verbindungen aus den dreißiger Jahren stammen^[1], kann das Gebiet thermotroper mesogener Kohlenhydrate als vernachlässigt gelten.

Daher beschränkt sich Jeffrey in seiner Übersicht über die wenigen bisher beschriebenen Flüssigkristalle auf Zuckerbasis auf O- und S-n-Alkylglycoside^[2]. Allerdings gibt es vereinzelte Hinweise auf Mono-O-acylderivate von Sacchariden mit möglicherweise flüssigkristallinen Eigenschaften^[3].



Schema 1. a) NaOMe in MeOH, 24 h, RT; b) ROH in CHCl_3 , 48 h bei 50°C in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäure als Katalysator; c) Ac_2O in Pyridin, 18 h, RT; d) 80% HOAc, 18 h, RT; e) TosCl in Pyridin, 18 h, RT.

[*] Prof. Dr. P. Köll, Dipl.-Chem. M. Oelting
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

[**] Flüssigkristalle auf Kohlenhydratbasis, I. Mitteilung.

Als neuen Typ nichtglycosidischer stabiler Kohlenhydratmesogene stellte Dahlhoff kürzlich 1-O-Alkylderivate von Zuckeralkoholen vor^[4]. Dies veranlaßt uns, über entsprechende eigene Ergebnisse zu berichten.

Tabelle 1. Schmelz- (Fp) und Klärpunkte (Klp) der Mesogene 3 und 6.

| | R | 3 | | 6 | |
|---|---|---------|----------|---------|----------|
| | | Fp [°C] | Klp [°C] | Fp [°C] | Klp [°C] |
| a | <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ | — | — | — | — |
| b | <i>n</i> -C ₇ H ₁₅ | < RT | 42 | < RT | 32 |
| c | <i>n</i> -C ₈ H ₁₇ | 59 | 67 | < RT | 78 |
| d | <i>n</i> -C ₉ H ₁₉ | 61 | 82 | < RT | 81 |
| e | <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ | 70 | 89 | 46 | 87 |
| f | <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ | 74 | 115 | 58 | 102 |
| g | <i>n</i> -C ₁₄ H ₂₉ | 80 | 126 | 67 | 103 |
| h | <i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ | 87 | 210 | 74 | 104 |
| i | <i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇ | 92 | > 210 | 80 | 101 |

Die 1,3:2,5-Dianhydrohexitole 2 und 5, die aus den bekannten Edukten 1^[5] bzw. 4^[6] dargestellt werden können (Schema 1), haben wir mit Alkoholen in glatter Reaktion zu den Mono-1-*O*-alkylethern 3a–i bzw. 6a–i umgesetzt^[7]. Während die Verbindungen des Typs 3 *L*-ido-Konfiguration aufweisen, gehören die Derivate 6 in die *D*-gluco-Reihe der 2,5-Anhydrohexitole.

Die 1-*O*-Alkyl-2,5-anhydrohexitole 3 und 6 zeigen ab einer Kettenlänge von C₇ des *n*-Alkylrestes oberhalb des Schmelzpunktes eine anisotrope Phase, die sich erst am deutlich höher liegenden Klärpunkt in die isotrope Flüssigkeit umwandelt (Tabelle 1). Die Verbindungen 3b und 6b–d sind sogar schon bei Raumtemperatur flüssigkristallin. Aufgrund der unter dem Polarisationsmikroskop beobachteten Doppelbrechungsmuster nehmen wir an, daß sich in allen Fällen smektische Phasen bilden^[8]. Auch bei den anderen bisher beschriebenen flüssigkristallinen Kohlenhydraten, sieht man vom Sonderfall einiger diskotischer Hexa- bzw. Penta-*O*-acylderivate von Inositolen bzw. Hexosen ab^[9], werden smektische Phasen vermutet^[10]. Außer den in Tabelle 1 angegebenen Phasenübergängen finden in einigen Fällen unterhalb des Schmelzpunktes weitere fest/fest-Phasenumwandlungen statt.

Vergleicht man die Serien 3 und 6 mit *L*-ido- bzw. *D*-gluco-Konfiguration, so fällt auf, daß die *ido*-Derivate 3 in fast allen Fällen höhere Schmelz- und Klärpunkte aufweisen als die analogen *gluco*-Verbindungen 6. Dieser Unterschied, der vor allem auf abweichenden Möglichkeiten für die Bildung von Wasserstoffbrücken beruhen sollte, findet sich bereits in den Stammmverbindungen (R = H).

Aus den Oxetanen 2 und 5 können auch CC-verknüpfte Amphiphile („C-Glycoside“ von Pentofuranosen) synthetisiert werden^[11]. Auch derartige Verbindungen bilden ab einer Alkylkettenlänge von C₅ (C₆ unter Einschluß der primären CH₂-Gruppe des 2,5-Anhydrohexitols) flüssigkristalline Phasen. Allerdings liegen die Schmelzpunkte vergleichbarer Derivate jeweils höher als bei den hier beschriebenen Ethern 3 und 6.

Eingegangen am 10. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 30. Januar 1986 [Z: 573]

- [1] E. Fischer, B. Helferich, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 383 (1911) 68; C. R. Noller, W. C. Rockwell, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 2076.
[2] G. A. Jeffrey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 110 (1984) 221.
[3] K. Hess, E. Heumann, *Fette Seifen Anstrichm.* 61 (1959) 928; R. Hori, T. Koizumi, *Yakugaku Zasshi* 78 (1958) 1003; P. E. Pfeffer, E. S. Rothmann, G. M. Moore, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 2925.
[4] W. V. Dahlhoff, *Abstr. III. Eur. Symp. on Carbohydrates*, Grenoble 16.–20. Sept. 1985, S. 96.
[5] L. von Vargha, T. Puskas, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 76 (1943) 859; J. Delfaye, V. Ratovelomanana, *Carbohydr. Res.* 17 (1970) 57.

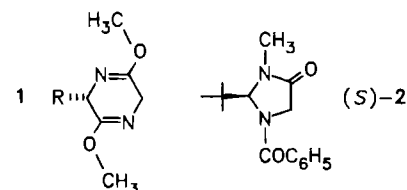
- [6] K. Bock, C. Pedersen, H. Thøgersen, *Acta Chem. Scand. B* 35 (1981) 441; T. A. W. Koerner, Jr., R. J. Voll, E. S. Younathan, *Carbohydr. Res.* 24 (1977) 403.
[7] Alle Verbindungen wurden durch Chromatographie und, soweit möglich, anschließende Kristallisation gereinigt. Elementaranalysen und ¹H-NMR-Spektren sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.
[8] G. W. Gray, J. W. Goodby: *Smectic Liquid Crystals*, Leonard Hill, Glasgow 1984.
[9] B. Kohne, K. Praefcke, *Angew. Chem.* 96 (1984) 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 82; *Chem.-Ztg.* 109 (1985) 121; R. G. Zimmermann, G. B. Jameson, R. G. Weiss, G. Demailly, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 1 (1985) 183.
[10] G. A. Jeffrey, S. Bhattacharjee, *Carbohydr. Res.* 115 (1983) 53.
[11] P. Köll, M. Oelting, unveröffentlicht.

Enantiomerentrennung von (*R,S*)-2-(*tert*-Butyl)-3-methyl-4-imidazolidinon, einem chiralen Baustein für die Aminosäuresynthese**

Von Robert Fitzi und Dieter Seebach*

Enantiomerenreine, nicht proteinogene α -Aminosäuren gewinnen wegen ihrer möglichen biologischen Aktivität zunehmend an Bedeutung^[1]. Zu ihrer Herstellung wurden mehrere Methoden^[2–4] angewendet, die ein racemisches Gemisch oder – bei Substituenten mit asymmetrischem C-Atom – ein Diastereomergemisch liefern und anschließend eine Enantiomerentrennung erfordern^[5,6].

Unter den neueren stereoselektiven α -Aminosäuresynthesen sind vor allem die α -Alkylierungen von chiralen Glycinderivaten zu nennen^[7]. Die höchsten Selektivitäten wurden dabei mit den Bis lactimethern 1^[8] und mit dem Imidazolidinon 2^[9] erreicht.



Der sechsgliedrige Heterocyclus 1 ist aus Glycin und einer anderen Aminosäure über das Diketopiperazin und eine *O*-Methylierung mit Meerwein-Salz erhältlich. Sein Einsatz erfordert die Trennung zweier Aminosäuren im letzten Schritt. Bei Verwendung des fünfgliedrigen Heterocyclus 2 muß die gewünschte Aminosäure am Ende lediglich von Benzoesäure, Methylamin und Pivalaldehyd getrennt werden, außerdem sind alle Derivate von 2 kristallin. Bisher war 2 nur durch Abbau einer Seitenkette in 5-Stellung enantiomerenrein zugänglich.

Uns ist nun die Enantiomerentrennung des racemischen, nicht benzoyleierten Glycinderivates 3 durch Kristallisation der Salze mit Mandelsäure gelungen; dadurch werden beide enantiomere Benzoylimidazolidinone 2 und damit auch (*R*)- oder (*S*)-Aminosäuren in präparativem Maßstab leicht zugänglich.

Das aus Glycinmethylester-hydrochlorid, Methylamin und Pivalaldehyd hergestellte racemische Aminoal 3^[10] wurde mit 14 chiralen Säuren getestet. In zwei Fällen kristallisierte jeweils eines der diastereomeren Salze besser aus: das Salz aus (–)-2,3:4,6-Di-*O*-isopropyliden-2-keto-

* Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Natw. R. Fitzi
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

** Teil der geplanten Dissertation von R. F., ETH Zürich.