

- [5] Kürzlich stellten wir fest, daß eine sperrige Gruppe nicht nötig ist, um eine S_N2 -Reaktion am Kohlenstoff zu verhindern. Ethyl-, Isobutyl- und Octyltresylat gaben Reaktionen, wie sie in den Schemata 1 und 2 gezeigt sind. Echte S_N2 -Reaktionen am C-Atom eines primären Tresylats mit relativ schwach basischen Nucleophilen wie Azid oder Thioharnstoff sind bekannt [6].
- [6] J. F. King, S. M. Loosmore, M. Aslam, J. D. Lock, M. J. McGarrity, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7108–7122.
- [7] R. K. Crossland, W. E. Wells, V. J. Shiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4217–4219.
- [8] W. E. Truce, R. Kassinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1916–1919.
- [9] Weitere wahrscheinliche Verbindungen bei der Thiolatreaktion sind a) $ROSO_2CH=CF(SBu)$, ein Analogon von 6, das den Restfluorgehalt des Produkts erklären würde, b) $ROSO_2CH_2C(SBu)_3$. Ein solcher Trithioorthoester wurde als Nebenprodukt der Reaktion von Isobutyltresylat gefunden und als Hauptprodukt (53 % gegenüber 41 % des Ketendithioacetals) bei der Reaktion von Ethyltresylat mit drei Äquivalenten $PhCH_2S^-$ (siehe Lit. [5]); im 1H -NMR-Spektrum des Produkts der letzten Reaktion sind auch die Signale von $EtSCH_2Ph$ (ca. 6 %) zu erkennen. Prof. H. P. Jennissen hat uns freundlicherweise ein Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrum gezeigt, das er von *N*-Butyl- und *S*-Butylagarose erhalten hatte. Das Spektrum von *N*-Butylagarose legt eine Amidstruktur, $ROSO_2CH_2CONHBu$, nahe, zusätzlich war eine kleine Menge der Säure $ROSO_2CH_2COOH$ vorhanden. Das Spektrum von *S*-Butylagarose zeigte weniger gut aufgelöste Signale, was auf ein komplexes Produktgemisch hinwies. Unter Berücksichtigung aller vorhandenen Informationen sind wahrscheinlich folgende Verbindungen vorhanden: $ROSO_2CH_2COOH$, ferner $ROSO_2CH=CF(SBu)$, $ROSO_2CH=C(SBu)_2$ und $ROSO_2CH_2C(SBu)_3$ (teilweise oder alle drei) sowie wohl auch der Thioether $RSBu$.

Mesogene Eigenschaften amphiphiler Flüssigkristalle mit ungewöhnlicher Kopfgruppentopologie**

Frank Hildebrandt, Jörg Andreas Schröter, Carsten Tschierske*, Reinhard Festag, Ralf Kleppinger und Joachim Heinz Wendorff

Flüssigkristalline Phasen können sowohl bei formanisotropen als auch bei amphiphilen Molekülen beobachtet werden. Formanisotrope, d. h. stäbchenförmige (calamitische) oder auch scheibenförmige (discotische) Moleküle ordnen sich aufgrund ihrer molekularen Formanisotropie bevorzugt parallel zueinander und können dadurch in bestimmten Temperaturbereichen thermotrop flüssigkristalline Phasen mit smektischer bzw. columnarer Struktur bilden. Dagegen beruht die Selbstorganisation amphiphiler Moleküle auf der Separation zueinander inkompatibler (z. B. hydrophiler und hydrophober) Molekülteile. Dadurch werden formanisotrope Aggregate gebildet, welche die Basis für lamellare, columnare und kubische lyotrope und thermotrope Mesophasen bilden. Durch Kombination dieser zwei Strukturprinzipien mesogener Moleküle sollte es möglich sein, neue flüssigkristalline Materialien zu erhalten.

Formanisotrope Strukturelemente wurden bereits in die hydrophoben Molekülteile amphiphiler und bolaamphiphiler Moleküle eingebaut^[1]. Bei den Strukturen der Typen A und B (Abb. 1) wird die Ausbildung geordneter Strukturen sowohl durch die Separation inkompatibler Molekülteile als auch durch die Formanisotropie der Einzelmoleküle begünstigt. Bei amphi-

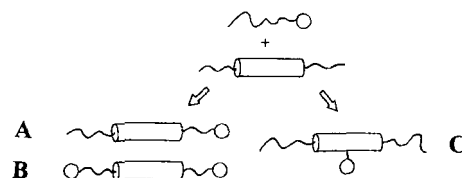


Abb. 1. Bauprinzipien calamitischer Amphiphile mit flüssigkristallinen Eigenschaften. A: klassische Amphiphile; B: Bolaamphiphile; C: faciale Amphiphile.

philen Polyhydroxyverbindungen führt dies zu einer bedeutenden Stabilisierung der flüssigkristallinen Phasen^[2, 3]. Es stellte sich nun die Frage, wie sich die Verknüpfung einer hydrophilen Gruppe mit einem hydrophoben calamitischen Grundgerüst in lateraler Position (Struktur C) auf deren molekulare Selbstorganisation auswirkt. Hier sollten die beiden Triebkräfte der Selbstorganisation zu flüssigkristallinen Phasen orthogonal zueinander gerichtet sein; d. h. die parallele Orientierung der calamitischen Einheiten wird durch die Tendenz der hydrophilen und hydrophoben Molekülteile, sich in getrennten Domänen zu organisieren, gestört. Umgekehrt wird die Separation der hydrophilen und hydrophoben Molekülteile durch die Parallelausrichtung der stäbchenförmigen Moleküle erschwert.

Um dies zu überprüfen, synthetisierten wir neue amphiphile Verbindungen, in denen eine starre 4,4'-Didecyloxy-*p*-terphenyleinheit lateral mit verschiedenen hydrophilen Gruppen verknüpft wurde.

Das Etherderivat 3 mit einer 4,5-Dihydroxy-2-oxapentylgruppe (Abb. 2)^[4] ist die erste Verbindung, die diese Molekül-

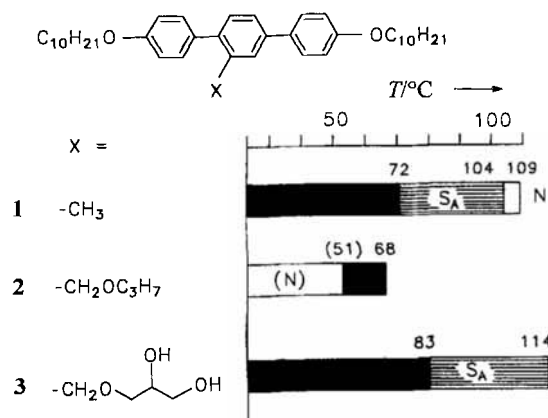


Abb. 2. Der Einfluß lateraler Substituenten auf das Mesophasenverhalten von 2'-substituierten 4,4'-Didecyloxyterphenylderivaten. Die Phasenumwandlungstemperaturen sind als Balken dargestellt, die schwarzen Flächen kennzeichnen den kristallinen Zustand, und die schraffierten oder weißen Flächen kennzeichnen flüssigkristalline Phasen (S_A bzw. N). Wenn die flüssigkristalline Phase unterhalb des Schmelzpunktes dargestellt ist, handelt es sich um metastabile (monotrope) Mesophasen, die nur beim Abkühlen aus der isotropen Phase beobachtet werden können. Die Zahlen über den Balken geben die polarisationsmikroskopisch bestimmten Phasenumwandlungstemperaturen an. Werte in Klammern kennzeichnen monotrope Phasenumwandlungstemperaturen. Abkürzungen: N = nematische Mesophase, S_A = smektische A-Phase. Im Falle von 1 tritt bei 70 °C eine monotrope smektische C-Phase auf.

struktur repräsentiert (analytische Daten dieser und weiterer Verbindungen siehe Tabelle 1). Polarisationmikroskopische Untersuchungen zeigten, daß es sich um eine flüssigkristalline Verbindung handelt. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze kann bei 114 °C die Ausbildung einer „Focal-conic“-Fächertextur mit pseudoisotropen Bereichen beobachtet werden, die auf eine S_A-Phase schließen läßt. Die Kristallisation erfolgt bei 36 °C. In

[*] Prof. Dr. C. Tschierske, F. Hildebrandt, J. A. Schröter
Institut für Organische Chemie der Universität
Weinbergweg 16, D-66015 Halle
Telefax: Int. + 345/551182

R. Festag, Dr. R. Kleppinger, Prof. Dr. J. H. Wendorff
Fachbereich Physikalische Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften der Universität Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

diesem Temperaturbereich konnte keine weitere Phasenumwandlung beobachtet werden. Beim Aufheizen wurde der Schmelzpunkt bei 83 °C gefunden. Die Mesophase dieser Verbindung wurde zusätzlich mit Röntgenbeugung untersucht. Man findet mehrere scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich, die als Schichtreflexe bis zur dritten Ordnung indiziert werden können und somit das Vorliegen einer Schichtstruktur bestätigen. Im Weitwinkelbereich wird ein amorpher Halo beobachtet. Die Mesophase der Verbindung **3** weist somit eine smektische Schichtstruktur ohne Fernordnung in den Schichten (d. h. eine S_A -Phase) auf. Die Schichtdicke berechnet sich zu 3.13 nm (bei 92 °C). Mit CPK-Modellen wurde, unter Annahme einer all-*trans*-Konformation der Alkylketten, eine Moleküllänge von 3.8 nm bestimmt. Der Vergleich dieser Werte zeigt, daß die Einzelmoleküle in den Schichten im Durchschnitt parallel zueinander angeordnet sind und die Diolgruppen demzufolge zwischen den Terphenylgruppen angeordnet sein müssen. Da die Dicke der smektischen Schichten signifikant kleiner als die Länge der Einzelmoleküle ist, kann auf eine partielle Intercalation der terminalen Alkylketten geschlossen werden. Da die zwischen den aromatischen Terphenyleinheiten liegenden lateralen Gruppen vergleichsweise groß sind, werden die Terphenylgruppen auf Distanz gehalten. Der resultierende zusätzliche freie Raum zwischen den Alkylketten begünstigt eine tiefe Verzahnung der Alkylketten, was zu einem bedeutend niedrigeren Schichtabstand im Vergleich zur Moleküllänge führt.

Der Vergleich des Diols **3** mit 4,4'-Didecyloxy-2'-methylterphenyl **1**^[5] in Abbildung 2 zeigt einen mesophasenstabilisierenden Einfluß der lateralen Diolgruppe. Es ist erstaunlich, daß das Diol **3** die höhere Mesophasenstabilität aufweist, obwohl es einen im Vergleich zur Methylgruppe wesentlich größeren lateralen Substituenten trägt. Das wird besonders beim Vergleich des Diols **3** mit der nichtamphiphilen Verbindung **2** deutlich, welche einen lateralen Substituenten ähnlicher Größe trägt, bei dem jedoch die beiden Hydroxygruppen fehlen. Dies steht im Gegensatz zu allen bisherigen Erfahrungen, wonach die Vergrößerung von lateralen Substituenten am starren Kern calamitischer Flüssigkristalle stets zu einer mehr oder weniger ausgeprägten Destabilisierung flüssigkristalliner Phasen führt^[6].

Wir nehmen deshalb an, daß die unerwartete Mesophasenstabilität von Verbindung **3** auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Diolgruppen zurückzuführen ist. Obwohl der mesophasenstabilisierende Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen bei amphiphilen Diolen mit terminalen Diolgruppen bekannt ist^[2], erscheint uns die Mesophasenstabilisierung durch laterale Diolgruppen doch überraschend, da die Bildung einer smektischen Schichtstruktur nur dann erklärt werden kann, wenn man eine parallele Anordnung der Terphenyleinheiten mit den Diolgruppen zwischen den starren Kernen innerhalb der Schichten annimmt. Diese Anordnung steht jedoch im Gegensatz zu der gewöhnlich beobachteten Segregation hydrophiler und hydrophober Teile amphiphiler Moleküle und sollte damit die Wasserstoffbrückenbindung stören.

Das IR-Spektrum von Verbindung **3** im kristallinen Zustand zeigt eine breite Absorptionsbande im Frequenzbereich der OH-Valenzschwingung, was auf das Vorliegen großer Wasserstoffbrückennetzwerke hinweist. Temperaturabhängige IR-Untersuchungen zeigen mit steigender Temperatur eine ungewöhnlich große Verschiebung der Bande der OH-Valenzschwingung (Abb. 3). Diese Temperaturabhängigkeit kann mit einem allmählichen Aufbrechen der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen mit steigender Temperatur erklärt werden. Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen dominieren sowohl im kristallinen ($\tilde{\nu}_{\max} = 3360 \text{ cm}^{-1}$), als auch im flüssigkristallinen Zustand. Die Größe der Aggregate scheint dagegen im flüs-

sigen Zustand bedeutend verringert zu sein. Eine Absorptionsbande bei 3580 cm^{-1} zeigt zusätzlich die Anwesenheit einer erheblichen Anzahl von Einzelmolekülen mit intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Hydroxygruppen an. Es scheint, daß die Anordnung der Moleküle in Schichten die effizientesten intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen ermöglicht und daß jegliche Störungen der longitudinalen Ordnung zum Zusammenbruch der Wasserstoffbrückennetzwerke führt.

Um den Einfluß der Wasserstoffbrückenbindungen lateraler Substituenten auf die molekulare Ordnung innerhalb der smektischen Mesophase abzuschätzen, wurde auch die nicht-amphiphile Verbindung **1** in die Röntgenuntersuchungen einbezogen. In deren S_A -Phase wurde ein Schichtabstand von 3.47 nm (bei 85 °C) gefunden. Das ist zunächst überraschend, da dieser Wert größer ist als der von Verbindung **3**. Die laterale Methylgruppe von Verbindung **1** ist jedoch bedeutend kleiner als die 2-Oxa-4,5-dihydroxypentylgruppe in Verbindung **3**, und die Möglichkeiten einer Verzahnung sind für Verbindung **1** daher auch geringer, wodurch wiederum der Schichtabstand besser mit der theoretischen Moleküllänge korreliert. Weiterhin bemerkenswert ist die geringere Zahl von Kleinwinkelreflexen (drei für Verbindung **3** und nur zwei für Verbindung **1**), die auf eine bessere longitudinale Ordnung der Moleküle des Diols **3** innerhalb der Schichten schließen lassen. Die bessere Ordnung ist auf die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Diolgruppen zurückzuführen. Die Position dieser Gruppen und damit der Wasserstoffbrücken zwischen den starren Kernen, führt zu einer Erhöhung der longitudinalen Ordnung dieser Moleküle. Daraus folgern wir, daß flüssigkristalline Phasen calamitischer Mesogene durch laterale Substituenten nur dann stabilisiert werden können, wenn diese über Wasserstoffbrückenbindungen stark miteinander wechselwirken.

Um diese Hypothese zu bestätigen, wurde die Struktur dieser amphiphilen Flüssigkristalle durch Variation der lateralen hydrophilen Gruppe verändert. Die flüssigkristallinen Eigenschaften der zu diesem Zweck synthetisierten Benzamide **5–8**^[7] sind in Abbildung 4 zusammengefaßt.

Es zeigt sich, daß die Mesophasenstabilität der S_A -Phase tatsächlich mit steigender Zahl der Hydroxygruppen in der wachsenden lateralen Kette ansteigt. Das „Glucamid“ **8** (1-[2,5-Bis(4-decyloxyphenyl)benzoylamido]-1-desoxy-D-sorbit) ist das erste Beispiel eines völlig neuen Typs flüssigkristalliner Kohlenhydratderivate^[8]. Die polarisationsmikroskopisch beobachtete Textur der Mesophase zwischen 112 und 147 °C ist wieder typisch für eine S_A -Phase. Das Röntgenbild zeigt im Kleinwinkelbereich einen scharfen Bragg-Reflex und die dazugehörigen Reflexe zweiter und dritter Ordnung (Abb. 5). Die Schichtdicke beträgt 3.3 nm, was wiederum mit einer smektischen Schichtstruktur mit parallelen Terphenyleinheiten übereinstimmt. Obwohl noch keine detaillierten Mischungsuntersuchungen mit singulären Konzentrationen vorgenommen wurden, zeigen erste Beobachtungen an Kontaktpräparaten, daß die smektischen A-

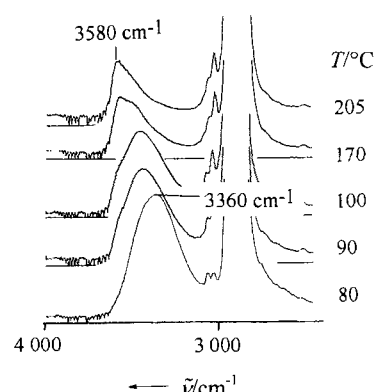


Abb. 3. Ausschnitt aus dem temperaturabhängigen IR-Spektrum des Diols **3** im Bereich zwischen 2500 und 4000 cm^{-1} (BIORAD-FTS-40-Spektrophotometer mit temperierbarer Meßzelle SPECEC P/N 21.500).

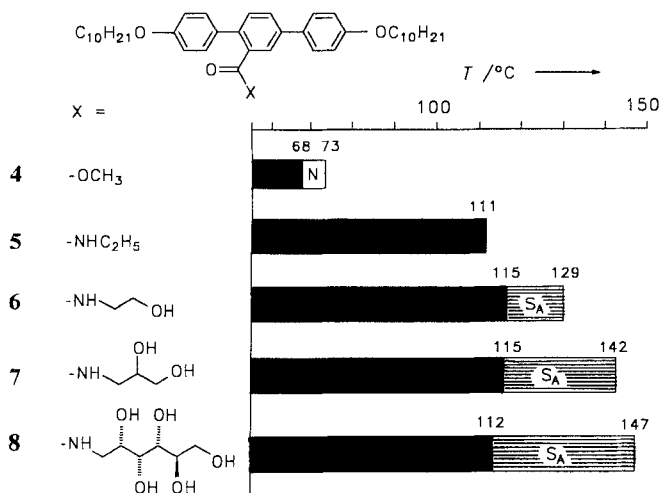


Abb. 4. Gegenüberstellung des thermotropen Mesophasenverhaltens von 2,5-Bis(4-decyloxyphenyl)benzoesäuremethylester **4** und der 2,5-Bis(4-decyloxyphenyl)benzamide **5**–**8** mit unterschiedlicher Hydroxygruppenzahl. Erklärung der Abkürzungen siehe Abbildung 2.

Tabelle 1. Analytische Daten ausgewählter Verbindungen [a].

3 : 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.64 (d, J = 1.7 Hz, 1 H), 7.49–7.57 (m, 4 H), 7.24–7.33 (2d, 4 H), 6.91–6.99 (2d, 4 H), 4.49 (s, 2 H), 3.99 (t, J = 6.5 Hz, 4 H), 3.81–3.84 (m, 1 H), 3.55–3.71 (m, 2 H), 3.42–3.56 (m, 2 H), 1.80 (m, 4 H), 1.27–1.64 (m, 28 H), 0.88 (t, J = 6.0 Hz, 6 H); MS: m/z 646 ($[M]^+$, 100%)
7 : 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.86 (d, J = 2.0 Hz, 1 H), 7.63 (dd, J = 2.0 Hz, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.54 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 7.36 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.33 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 6.93–6.97 (2d, 4 H), 5.72 (t, J = 6.0 Hz, 1 H), 3.99 (t, J = 6.7 Hz, 2 H), 3.98 (t, J = 6.7 Hz, 2 H), 3.57 (ddd, 1 H), 3.45 (dd, J = 4.5 Hz, J = 11.6 Hz, 1 H), 3.40 (dd, J = 5.2 Hz, J = 11.6 Hz, 1 H), 3.32–3.38 (m, 1 H), 3.21–3.27 (m, 1 H), 1.79 (m, 4 H), 1.27–1.50 (m, 28 H), 0.87 (t, J = 6.5 Hz, 6 H); MS: m/z 659 ($[M]^+$, 100%)
8 : 1H -NMR (500 MHz, $[D_6]DMSO$): δ = 8.13 (t, J = 5.4 Hz, 1 H), 7.56–7.71 (m, 4 H), 7.38 (d, J = 8.1 Hz, 1 H), 7.33 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 7.02 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 6.93 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 4.72 (d, J = 4.8 Hz, 1 H), 4.44 (d, J = 5.4 Hz, 1 H), 4.34 (d, J = 5.8 Hz, 1 H), 4.29 (t, J = 5.6 Hz, 1 H), 4.22 (d, J = 6.6 Hz, 1 H), 3.96–4.01 (2t, 4 H), 3.31–3.69 (m, 7 H), 3.16 (m, 1 H), 1.72 (m, 4 H), 1.26–1.42 (m, 28 H), 0.85 (t, J = 6.8 Hz, 6 H); MS: m/z 749 ($[M]^+$, 67%)

[a] Korrekte C,H-Analyse. 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren aller Verbindungen liegen vor.

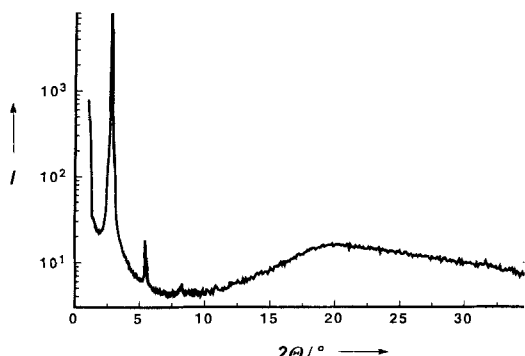


Abb. 5. Röntgenbeugungsdiagramm der Verbindung **8** in der Mesophase bei 116 °C. I = Intensität in willkürlichen Einheiten.

Phasen der Verbindungen **1** und **3** sowie der Verbindungen **3** und **8** vollständig miteinander mischbar sind.

Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen werden auch in Carbonsäuren gefunden, die bekannterweise als Dimere vorliegen. In Abbildung 6 sind 2,5-Bis(4-decyloxyphenyl)benzoesäure **10**, ihr Säurechlorid **9** und der Methylester **4** einander

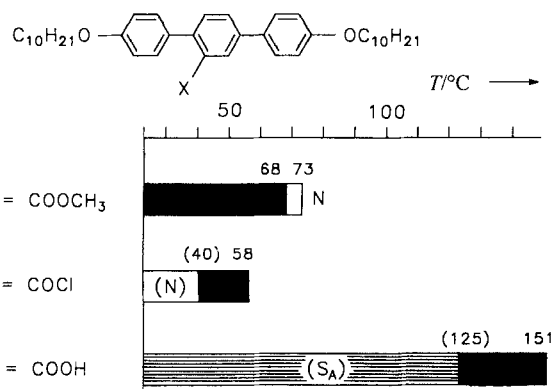


Abb. 6. Vergleich der Phasenumwandlungstemperaturen $T/^\circ C$ von 2,5-Bis(4-decyloxyphenyl)benzoesäure **10**, deren Säurechlorid **9** und dem Methylester **4** (bestimmt durch Polarisationsmikroskopie).

gegenübergestellt. Wiederum hat die Carbonsäure, d. h. die Verbindung, die in der Lage ist, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, die höhere Mesophasenstabilität.

Die kürzlich beschriebenen siamesischen Zwillingmesogene^[9] und auch die kovalent lateral verknüpften Trimesogene^[5] können als Beispiele für die kovalente Verknüpfung calamitischer Einzelmessogene angesehen werden. Auch diese Verbindungen weisen gegenüber den strukturell vergleichbaren calamitischen Einzelmessogenen erhöhte Mesophasenstabilitäten auf.

Bei Vergleich der Verbindungen **1**–**10** wird außerdem ersichtlich, daß die laterale Fixierung calamitischer Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen auch die strukturelle Ordnung in den Mesophasen erhöht. Dies drückt sich darin aus, daß die geordnete S_A -Phase gegenüber der nematischen Phase (N) ähnlicher nichtamphiphiler Verbindungen stabilisiert ist. Auch in dieser Beziehung unterscheiden sich diese neuen Verbindungen von den lateral alkylsubstituierten calamitischen Verbindungen^[6], welche bevorzugt die weniger geordnete nematische Phase aufweisen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß es offensichtlich einen ambivalenten Einfluß hydrophiler lateraler Substituenten gibt. Infolge ihres Raumbedarfs stören sie die Parallelordnung calamitischer Mesogene und führen zu einer bedeutenden Mesophasendestabilisierung. Anziehende Kräfte zwischen diesen Substituenten, z. B. Wasserstoffbrückenbindungen, binden demgegenüber die Einzelmoleküle aneinander. Wenn die anziehenden Kräfte die abstoßenden Kräfte überkompensieren, werden smektische flüssigkristalline Phasen stabilisiert und die longitudinale Ordnung der Moleküle in diesen Schichtstrukturen nimmt zu. Die laterale Fixierung von calamitischen Einzelmessogenen über Wasserstoffbrücken ist somit eine neue Möglichkeit, smektische Materialien mit breiten mesomorphen Bereichen zu erzeugen. Darüber hinaus ähneln diese neuen Amphiphile in ihrer molekularen Architektur den natürlich vorkommenden Cholaten und einigen facial amphiphilen Peptiden^[10]. Gemeinsames Merkmal dieser Biotenside ist deren facial amphiphile Struktur, d. h. sie bestehen aus starren Strukturen mit Oberflächen unterschiedlicher Polarität. Das biomimetische Potential dieser facialen Amphiphile macht es spannend, weitere Formen ihrer molekularen Selbstorganisation, wie lyotrope Mesophasen, Micellen und dünne Filme, zu studieren.

Eingegangen am 16. Februar 1995 [Z 7718]

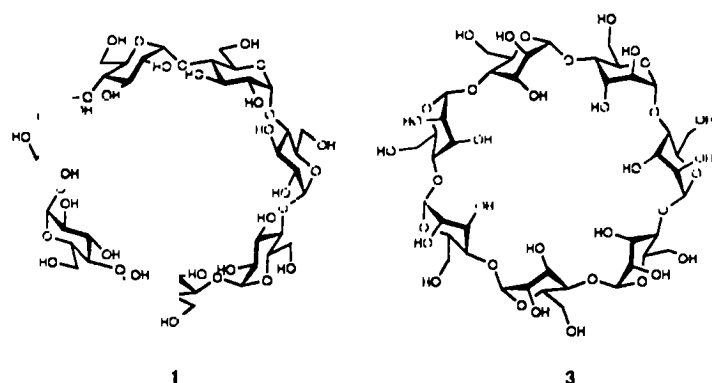
Stichworte: Amphiphile · Flüssigkristalle · Kohlenhydrate · Wasserstoffbrückenbindungen

- [1] H. Ringsdorf, B. Schlurp, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 113–158.
- [2] D. Joachimi, C. Tschierske, H. Müller, J. H. Wendorff, L. Schneider, R. Klepinger, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1205–1207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1165–1167.
- [3] F. Henrich, C. Tschierske, S. Diele, C. Sauer, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1547–1558.
- [4] Verbindung **3** wurde durch phasentransferkatalysierte Veretherung von 2-Brommethyl-4,4'-diäthoxyterphenyl [**5**] mit 4-Hydroxymethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (50% NaOH, cat. Bu₄NHSO₄, 100 °C, 2 h) und anschließende säurekatalysierte Hydrolyse der Isopropylidenschutzgruppe erhalten (Pyridinium-toluol-4-sulfonat (Py-TosOH), MeOH, 30% Ausbeute). Zur Synthese von **2** wurde *n*-Propanol umgesetzt.
- [5] T. Andersch, S. Diele, P. Götting, J.-A. Schröter, C. Tschierske, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 107–108.
- [6] W. Weissflog, D. Demus, *Cryst. Res. Technol.* **1984**, *19*, 55–64.
- [7] Verbindung **4** wurde durch Pd-katalysierte Kreuzkupplung von 2,5-Dibrombenzoesäuremethylester mit 2 Äquivalent 4-Diäthoxyphenylboronsäure [**5**] hergestellt (Phos. über 90%). Die nach Veresterung des **4** erhaltene 2,5-Bis(4-diäthoxyphenyl)benzoesäure [**6**] wurde durch Behandlung mit Oxidation in das Sauerchlorid **9** überführt (P. Adams, L. H. Ullrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 799). Die Verbindungen **6**, **7** und **8** wurden durch Aminolyse von 2,5-Bis(4-diäthoxyphenyl)benzoesäure **9** mit 2-Aminoethanol, 2,3-Dihydroxypropylamin bzw. *n*-Cyclamin (1-Amino-1-deoxy-2,3-epoxybutan) im Überschuß erhalten (Ausbeute 76–91%).
- [8] Übersichtsartikel: B. Plannmüller, *Starch* **1988**, *40*, 476–486; G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 168; G. A. Jeffrey, E. M. Wampler, *Eur. Cryst.* **1992**, *22*, 1–10.
- [9] W. Weissflog, D. Demus, S. Diele, P. Satchell, W. Weller, *Exp. Cryst.* **1989**, *1*, 111; E. M. Wampler, S. L. Thomas, M. S. Bonner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, *34*, 135–139.
- [10] M. C. Carey, D. M. Small, *J. Clin. Invest.* **1972**, *50*, 506–519; T. M. Stein, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3943–3950; D. G. Barrett, S. H. Gellman, *ibid.* **1993**, *115*, 947–944.

β -Cycloaltrin: ein Cyclooligosaccharid aus sieben $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -verknüpften Altropyranosen**

Kahee Fujita*, Hideaki Shimada, Kazuko Ohta, Yasuyoshi Nogami, Kyoko Nasu und Toshitaka Koga

Cyclodextrine wie das β -Cyclodextrin **1** (Schema 1) sind cyclische Oligosaccharide, die aus 1,4-verknüpften D-Glucopyranose-Einheiten in ⁴C₁-Sesselkonformation aufgebaut sind. Sie ha-



Schema 1. Strukturen von **1** und **3** (⁴C₁-Konformation).

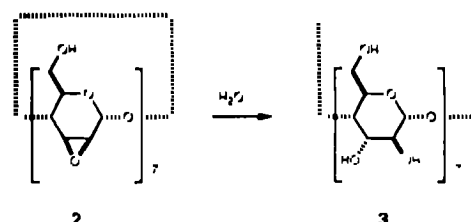
[*] Prof. K. Fujita, H. Shimada, K. Ohta
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagasaki University
Bunkyo-machi, Nagasaki 852 (Japan)
Telefax: Int. + 958 46-5736

Prof. Y. Nogami, K. Nasu, Prof. T. Koga
Daichi College of Pharmaceutical Sciences (Japan)

[**] Wir danken den Japan Maize Products (Nihon Shokuhin Kakai) für eine großzügige Spende β -Cyclodextrin.

ben einen hydrophoben Hohlraum, in den eine Vielzahl von Substraten eingeschlossen werden kann. Die Bildung solcher Einschlußverbindungen und Reaktionen, die sich in diesen Hohlräumen erzwingen lassen, sind eingehend untersucht worden^[1]. Es sind mehrere Cyclooligosaccharide bekannt, die aus anderen Zuckern als Glucose aufgebaut sind, beispielsweise das aus Insulin erhaltene α -Cyclofructin^[2], α - und β -Cyclomannin, die chemisch synthetisiert werden konnten^[3], und α -Cyclogalactin, das allerdings bislang nur durch Molecular Modeling charakterisiert werden konnte^[4]. Wir beschreiben hier die Herstellung eines neuen Cyclooligosaccharids, das aus sieben $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -verknüpften Altropyranosen besteht und wir gemäß einer kürzlich vorgeschlagenen, vereinfachten Nomenklatur^[4] als β -Cycloaltrin **3** (Schema 1) bezeichnen.

Eine wäßrige Lösung von Per-2,3-anhydro-(2S)- β -cyclodextrin **2**^[5] wird fünf Tage lang unter Rückfluß erhitzt (Schema 2).



Schema 2. Die Herstellung von **3** aus **2**.

Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt [dabei läßt man das Laufmittel (Methylacetat/*n*-Propanol/Wasser 8:7:6, v/v/v) zweimal in der gleichen Richtung über die Kieselgelschicht wandern]; die Ausgangsverbindung verschwindet zugunsten nur eines Hauptprodukts (Hauptfleck $R_f = 0.19$), das sich in seinem Laufverhalten deutlich von **1** und **2** unterscheidet ($R_f = 0.32$ bzw. 0.84). Nach einer Umkehrphasen-Säulenchromatographie erhält man das neue Cyclooligosaccharid **3** in einer Ausbeute von 72.9%. Das FAB-Massenspektrum belegt, daß **3** das gleiche Molekulargewicht wie **1** aufweist; die NMR-Daten (Abb. 1) unterscheiden sich jedoch deutlich. Die Zuordnung der Signale von **3** erfolgte mit Hilfe der ¹H-¹H- und ¹H-¹³C-COSY-NMR-Spektren, und die Daten zeigen, daß **3** aus Altropyranosen aufgebaut ist. Die Kopplungskonstanten (z.B. $J(\text{H-1,H-2}) = 4.5$ Hz) lassen sich auf zweierlei Art deuten: Entweder liegt **3** als Mischung von mindestens zwei Konformationen vor, und zwar der ¹C₄- und ⁴C₁-Sesselkonformationen (siehe Schema 1), die sich schnell ineinander umwandeln^[6], oder **3** nimmt eine einzige fixierte Konformation ein, in der die Altropyranose-Einheiten in der Twistform vorliegen, da die vicinale H-1,H-2-Kopplungskonstante von 4.5 Hz zwischen den entsprechenden Werten von α -Methylaltropyranosid (2.0 Hz; ⁴C₁-Sesselkonformation) und der α -Altropyranose-Einheit in 2^A(S), 3^A(R)- β -Cyclodextrin (6.6 Hz^[7]), hauptsächlich ¹C₄-Sesselkonformation) liegt^[8].

Die saure Hydrolyse von **3** liefert als Hauptprodukt eine Mischung von Altrose und Altrosan (1,6-Anhydroaltropyranose), das bei der Umsetzung von Altrose mit Säure entsteht^[7]. Weitere Untersuchungen zur Konformation, dem Einschlußphänomen, den chemischen Modifikationen von Verbindung **3** werden in unserer Arbeitsgruppe zur Zeit durchgeführt.

Experimentelles

3: Eine Lösung von 100 mg **2**, das gemäß Lit. [5b] hergestellt wurde, in 50 ml Wasser wurde 5 Tage unter Rückfluß erhitzt [9]. Die Mischung wurde im Vakuum aufkonzentriert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (reversed-phase,