

Synthese und Eigenschaften kalamitischer Flüssigkristalle aus desoxygenierten Kohlenhydrat-Derivaten

Peter Pudlo, Joachim Thiem ^{*)}* und Volkmar Vill ^{*)}

Organisch-Chemisches Institut, Universität Münster,
Orléansring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 2. November 1989

Key Words: Deoxy sugars / Glycosyl cyanides / Liquid crystals, chiral, thermotropic

Synthesis and Properties of Calamitic Liquid Crystals from Deoxygenated Carbohydrate Derivatives

Treatment of the L-arabino- and L-lyxo-configured glycals **1** and **7** with trimethylsilyl cyanide leads to the formation of the anomeric nitriles **2**, **3** and **15**, **17**, respectively. The configurational assignments are based on hydrogenated products such as **6** or **8** and **10**. Depending on the configurations of the olefinic nitril sugars, various hydrogenation results are observed using palladium/charcoal or the Wilkinson catalyst. Methanolysis provides the corresponding methyl esters. The prepa-

ration of liquid-crystalline derivatives follows the classical route. In comparing the properties of these saccharide-based liquid crystals with the corresponding cyclohexane derivatives, the dominant influence of the anomeric effect on the tendency for phase formation can be observed. Some of the novel derivatives show highly twisted cholesteric and wide blue phases.

Untersuchungen über das flüssigkristalline Verhalten amphiphiler¹⁻³⁾ und diskotischer^{4,5)} Kohlenhydrat-Derivate finden seit Anfang der achtziger Jahre Interesse. Während diese Phasen bisher vorwiegend im akademischen Bereich beachtet wurden, ist die Eignung von Kohlenhydrat-Verbindungen für technisch interessante kalamitische Flüssigkristalle bisher kaum⁶⁾ in Betracht gezogen. Nach derzeitiger Vorstellung widersprechen die hoch substituierten, sehr polaren Ketten- und ringförmigen Saccharide den Voraussetzungen, die für den Aufbau kalamitischer Flüssigkristalle als essentiell gelten⁷⁾. Wir haben uns dennoch mit dieser Frage befaßt, zumal Kohlenhydrate und ihre Derivate leicht zugängliche Ausgangssubstanzen für chirale und aliphatische Ringsysteme darstellen. Damit sollte sich der Aufbau chiraler Flüssigkristalle vom Typ cholesterischer oder smektischer C-Phasen realisieren lassen. Ebenfalls von Interesse sind die Tetrahydropyran-Analoga der technisch relevanten Cyclohexan-⁸⁾ bzw. Dioxan-Verbindungen⁹⁾.

Ein wichtiges Ziel der Synthese derartiger Komponenten besteht in der Entfernung oder Maskierung überzähliger freier Hydroxy-Gruppen, damit linear verknüpfbare Bausteine mesogener Gruppen erreicht werden. Dazu haben wir zwei verschiedene Vorgehensweise gewählt:

- die Einbeziehung freier Hydroxy-Gruppen in Ringsysteme durch Acetal- oder Anhydrid-Bildung¹⁰⁾;
- die Entfernung von Hydroxy-Gruppen unter Bildung von Desoxy- sowie Olefin-Zucker-Derivaten.

Synthese

Zum Aufbau desoxygenierter Glycosylcyanide bietet sich eine der Ferrier-Glycosylierung¹¹⁾ verwandte Umsetzung der entsprechenden Glycale mit dem Cyanid-Donor Diethylaluminiumcyanid bzw. Trimethylsilylcyanid in Gegenwart

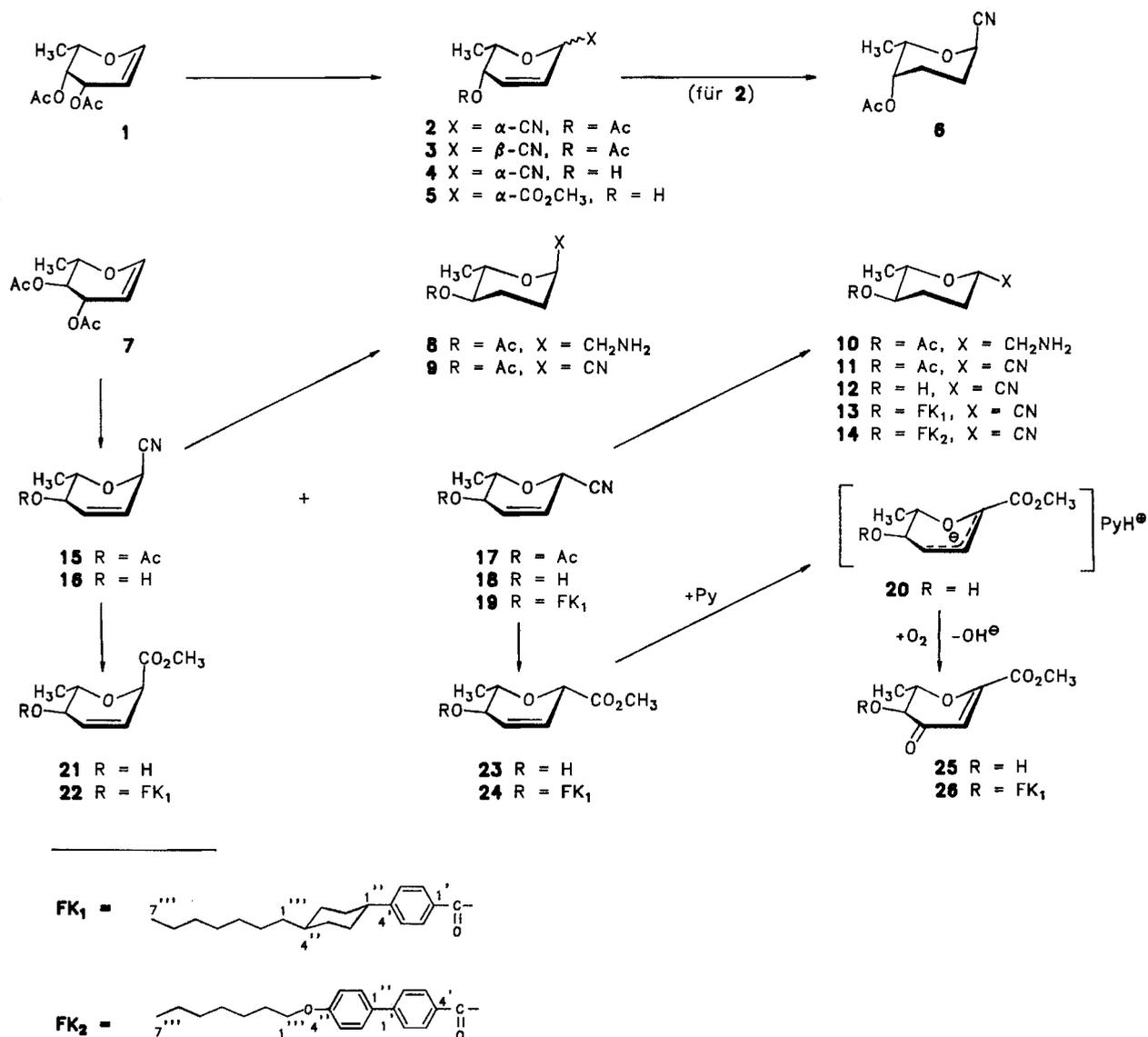
von Lewis-Säuren wie Et₂O-BF₃ unter milden Bedingungen an. Während die Synthese des Diacetyl-L-rhamnals¹²⁾ (**7**) kein Problem darstellt, ergeben sich bei der Herstellung von Diacetyl-L-fucal¹²⁾ (**1**) stets Schwierigkeiten und Ausbeuten von nur ca. 30%, wenn man der Literaturvorschrift folgt. Nach der kürzlich vorgestellten, modifizierten Methode zur Darstellung von Glycalen mit aktiviertem Zink (ZnC₁₆)^{13, 14)} konnte aus α -Acetobromfucose in Tetrahydrofuran milde innerhalb 30 min das Fucal **1** in ca. 60proz. Ausbeute gewonnen werden. Allerdings wird hier die bessere Ausbeute durch beträchtliche Vorarbeiten erkauft: das Fucosylbromid muß extrem rein vorliegen, und auch die Herstellung von KC₈ unter Schutzgas und in besonders reinen Solventien mindern die Praktikabilität dieser Alternative.

Bei den Umsetzungen von **1** bzw. **7** mit Trimethylsilylcyanid in Acetonitril bei niedriger Temperatur werden in wenigen Minuten mit günstigen Ausbeuten die anomeren Nitrile gewonnen. Im Falle des lyxo-konfigurierten Glycals **1** fallen die olefinischen Anomeren im Verhältnis 2:3 = 9:1 an. Dagegen bilden sich aus dem arabino-konfigurierten Glycal **7** die ungesättigten α - und β -Anomeren im Verhältnis 15:17 = 3:2.

Eine von anderen¹⁵⁾ berichtete bevorzugte Bildung des α -Anomers bei dieser Umsetzung in Dichlormethan konnte beim Diacetyl-rhamnals (**7**) nicht beobachtet werden. Vielmehr findet man bei längeren Reaktionszeiten und höheren Temperaturen eine Verschiebung des Anomerenverhältnisses zugunsten der β -Komponente. Diese Beobachtung steht in Kontrast zu Befunden der Umsetzung von Triacetylglucal mit Diethylaluminiumcyanid, wobei in Benzol bei 20°C α : β \approx 3:2¹⁶⁾, bei ca. 80°C aber α : β = 98:2¹⁷⁾ auftreten soll.

Eine eindeutige ¹H-NMR-spektroskopische Anomerenzuordnung bei Hex-2-enopyranosiden ist schwierig¹⁸⁾, da

^{*)} Neue Adresse: Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13.



viele Konformationen auftreten können und zahlreiche long-range-Kopplungskonstanten beobachtet werden. Daher wurde das α -Nitril **2** der *L*-threo-Reihe bei Normaldruck in zwölf Stunden mit Palladium/Kohle-Katalysator glatt zum gesättigten Derivat **6** hydriert, und seine Kopplungskonstanten ($\delta = 4.49$, 2-H; $J_{2,3a} \approx 3.0$, $J_{2,3e} < 1.0$ Hz) belegen klar die α -Anomerie bei ${}^2C_5(L)$ -Sesselkonformation ($J_{5,6} \approx 1.0$ Hz).

Dagegen werden überraschenderweise in der *L*-erythro-Reihe sowohl das α - (**15**) als auch das β -Anomer (**17**) unter gleichen Bedingungen aber in weniger als drei Stunden unter Olefin-Hydrierung und Nitril-Reduktion zu den kristallinen 1-Amino-Derivaten **8** bzw. **10** umgesetzt. Nach den Kopplungskonstanten liegt **8** im Konformerengleichgewicht zwischen ${}^2C_5(L)$ - und ${}^5C_2(L)$ -Sessel vor.

Erfolgt aber die Hydrierung von **15** oder **17** unter Verwendung des Wilkinson-Katalysators [Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)-chlorid]¹⁹, so werden quantitativ nur die an der Doppelbindung hydrierten Nitrile **9** bzw. **11** gewonnen. Bei **9** belegen die Kopplungswerte $J_{2,3a} = 4.9$ und

$J_{2,3e} = 1.2$ Hz die α -Konfiguration der Nitril-Funktion, für das Anomer **11** findet sich entsprechend $J_{2,3a} = 11.2$ und $J_{2,3e} = 3.6$ Hz.

Die Umwandlung der Cyanide mit α -*L*-threo- (**2**) bzw. γ - (**15**) und β -*L*-erythro-Konfiguration (**17**) erfolgt durch saure Methanolyse zu den Methyliminoestern (Pinner-Reaktion)²⁰ und nachfolgende Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure zu den Methylestern. Zunächst tritt durchgängig die Umsetzung zu den entacetylierten Nitrilen **4**, **16** bzw. **18** auf. Obgleich nach ca. sechs Stunden eine vollständige Verseifung der Nitril-Funktion zu den Endprodukten **5**, **21** bzw. **23** nicht erreicht ist, bietet sich ein Abbruch der Reaktion an, da weitere Zersetzungsreaktionen überhand nehmen. Daher werden auf diesem Wege Gesamtausbeuten um 70 bis 80% erzielt, wobei sich ein Verhältnis Nitril:Ester mit ca. 3:5 ergibt.

Bei den β -*L*-erythro-konfigurierten Komponenten finden sich die äquatorialen Substituenten am anomeren Zentrum und an Position 4 in 1,4-*trans*-Anordnung, die nach den Vorstellungen zu linearen Molekülanordnungen Anlaß ge-

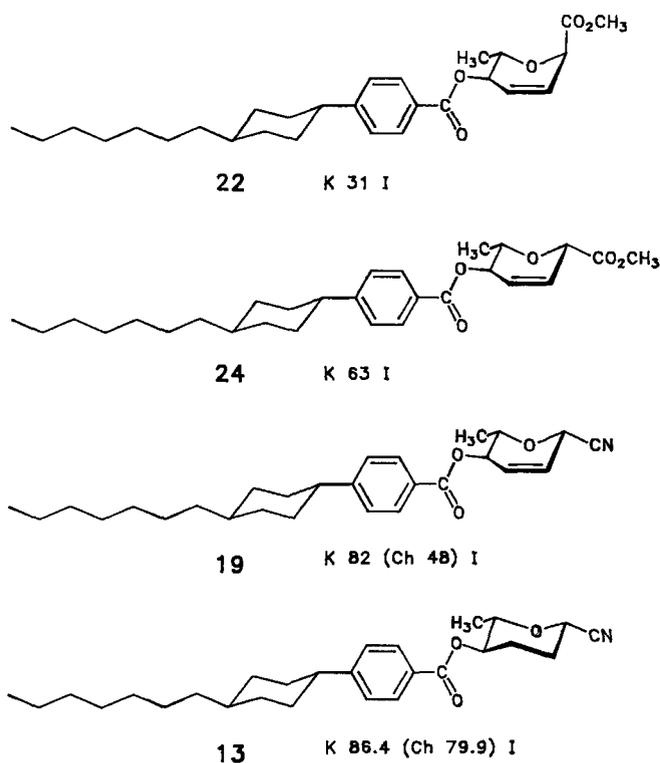
ben sollten. Die Einführung der Ester-Reste zum Aufbau von Mesophasen erfolgt klassisch. Die käuflichen Nitrile (für den Rest FK₁: 4'-[*trans*-4''-(*n*-Heptyl)cyclohexyl]benzonnitril; für FK₂: 4''-(*n*-Heptyloxy)biphenyl-4'-carbonitril) wurden zu den Säuren verseift, diese mit Thionylchlorid zu den Säurechloriden umgesetzt und mit den Zucker-Alkohol-Funktionen verestert. Zur genauen Ermittlung der Umwandlungstemperaturen wurden die Präparate nach zweifacher Säulenchromatographie zusätzlich durch präparative HPLC gereinigt und danach umfassend spektroskopisch charakterisiert.

Überraschend wird bei der Veresterung von **23** zu **24** der Hept-2-enolonsäureester **26** als Nebenprodukt gefunden. NMR-Spektren sowie die DCI- und EI-Massenspektren und UV-Spektren belegen die ungewöhnliche Struktur eindeutig. Obwohl der genaue Mechanismus der Bildung unklar bleibt, läßt sich im Basischen die Abstraktion des α -ständigen Protons (am anomeren Zentrum) unter Bildung der anionischen Spezies **20** annehmen (vgl. Lit.²¹). Hier greift Sauerstoff allylisch an, und unter Austritt von Hydroxid wird das neuartige System erreicht. Tatsächlich gelingt die Umsetzung von **23** in Pyridin unter Luftoxidation zu dem kristallinen Derivat **25** in mittleren Ausbeuten, was die Vorstellungen über den Bildungsweg stützt.

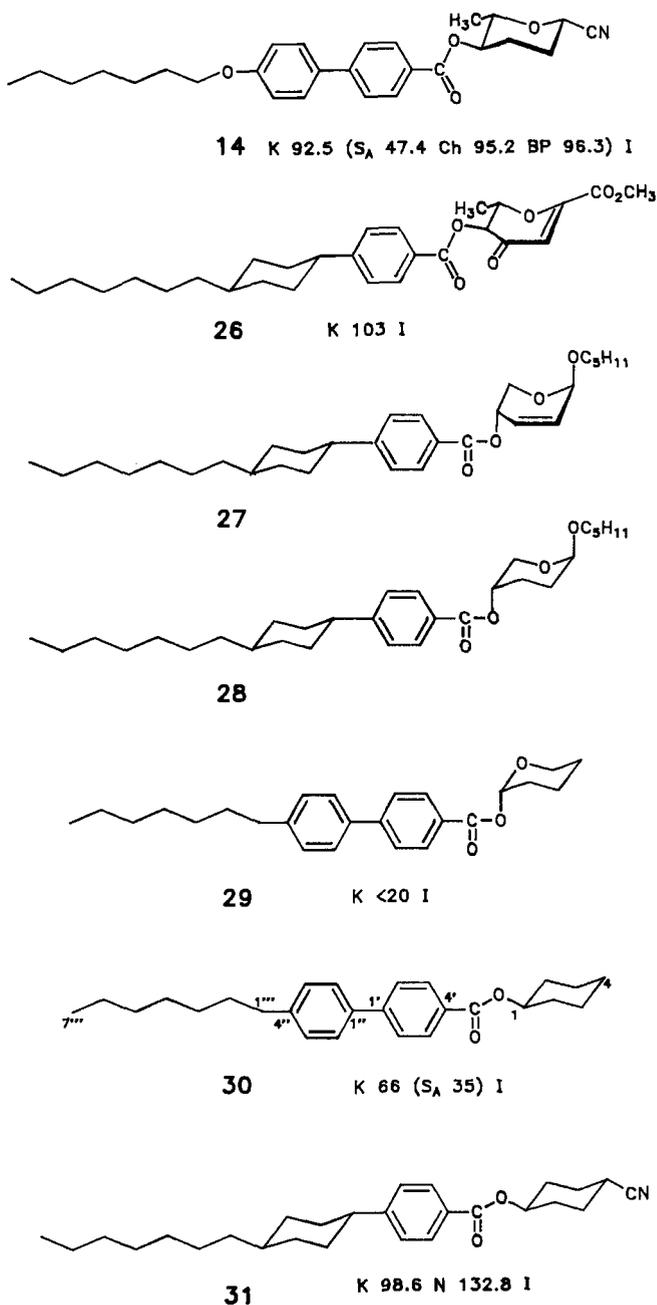
Eigenschaften

Die in dieser Arbeit vorgestellten mesogenen Verbindungen sind aus Olefin- bzw. Desoxy-Zuckern zugänglich. Damit sich ein Bild von der Struktur- und Phasen-Vielfalt kalamitischer Kohlenhydrat-Derivate ergibt, wurden sehr un-

Tab. 1. Neue thermotrope Flüssigkristalle aus Kohlenhydrat-Derivaten und Vergleichsverbindungen^{a)}



Tab. 1 (Fortsetzung)



^{a)} K: kristallin; I: isotrop; Ch: cholesterisch; S_A: smektisch A; BP: blaue Phase; N: nematisch. — Alle Zahlenwerte bedeuten Phasenübergangstemperaturen [°C].

terschiedliche Substanzen synthetisiert, deren gemeinsames Kennzeichen der 2,5-disubstituierte Pyran-Ring ist. Darunter finden sich C-Glycoside, Pento-, Hexo- und Heptopyranoside sowie 2,5-*trans*- und 2,5-*cis*-verknüpfte Verbindungen.

Bei den beiden isomeren β,γ -ungesättigten Estern **22** (*cis*) und **24** (*trans*) ließen sich keine flüssigkristallinen Phasen feststellen. Die beiden Pyranoside **19** und **13** dagegen zeigen eine monotrope cholesterische Phase.

Die besten flüssigkristallinen Eigenschaften finden sich bei dem gesättigten *trans*-Nitril **14**. Diese Substanz verfügt über

eine enantiotrope cholesterische und eine monotrope S_A -Phase. Außerdem tritt eine ungewöhnlich breite blaue Phase von 1.1°C auf, die sich ohne besondere Präparation der Glasplatten beim langsamen Abkühlen einer Plattelet-Textur mit einem großen einheitlichen Bereich in Blau und Grün ausbildet.

Auch die beiden anderen Cyanide **19** und **13** verfügen über eine cholesterische Phase, die, wie es bei hochverdrillten Cholesterin-Phasen üblich ist, eine Fächertextur zeigen. Blaue Phasen konnten aber hier nicht beobachtet werden.

Das Dihydropyranon **26** bildet eine monotrope flüssigkristalline Phase mit Fächertextur aus. Vermutlich handelt es sich um eine cholesterische Phase, doch lassen sich smektische Phasen nicht ausschließen, da die Texturmerkmale nicht ausgeprägt sind. Neben der monotropen flüssigkristallinen Phase tritt noch eine metastabile kristalline Phase auf, die in großen Sphäroliten kristallisiert und auf Grund einer geringen optischen Anisotropie im Mikroskop kaum zu erkennen ist. Ähnliche metastabile kristalline Phasen ließen sich auch bei der Untersuchung von 3 α -Cholesterin-Derivaten beobachten.

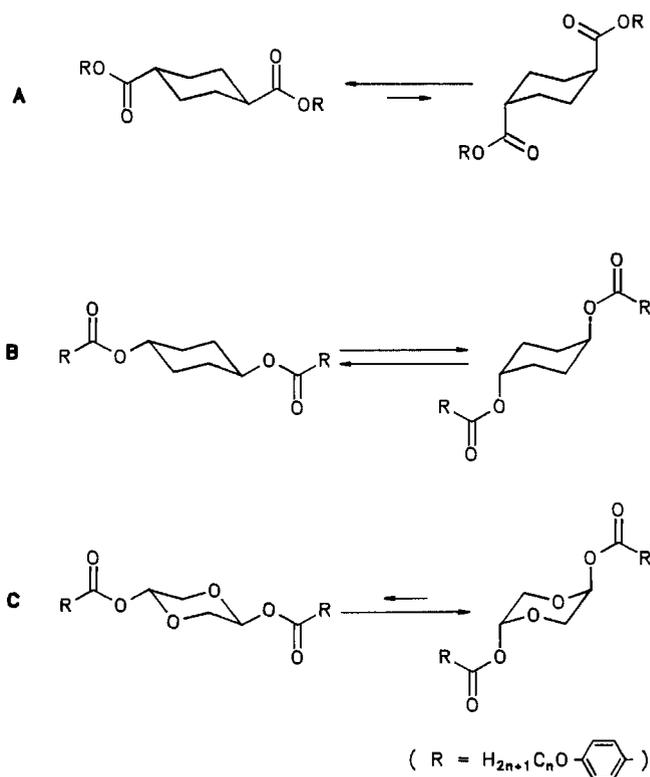
Bei dem Derivat **27** treten sowohl eine S_A - als auch eine cholesterische Phase, mit allerdings unerwartet niedrigem Klärpunkt unterhalb Raumtemperatur auf. Für die ähnlich aufgebaute Cyclohexan-Verbindung **31** findet sich ein um 80°C höherer Klärpunkt. Überraschend zeigt die Komponente **27** einen wesentlich niedrigeren Klärpunkt als die Derivate **19** und **13**, obwohl diese Verbindungen wegen der lateralen Methyl-Gruppe bei der Ausbildung von Mesophasen gehindert sind (Tab. 1).

Als Erklärung für diese Effekte ist die Bevorzugung bestimmter Konformationen aufgrund des anomeren Effektes heranzuziehen. Aus sterischen Gründen ist für Substituenten aliphatischer Ringe die äquatoriale Lage vor der axialen Lage bevorzugt. Mit dem Anstieg der Polarität der Substituenten, vor allem wenn sogar zwei polare Substituenten vorhanden sind, kann die axiale Lage der äquatorialen Lage energetisch gleichwertig werden.

Der anomere Effekt bei Sauerstoff-Heterocyclen begünstigt schon bei nur einem polaren Substituenten die axiale Position²²⁾. So findet man in der Reihe **A** nahezu rein die äquatoriale Position, bei **B** beide und bei **C** nur noch die diaxiale Position der Substituenten²³⁾. In der gleichen Folge fallen auch die Klärpunkte stark ab.

Die Substituenten des Pentopyranosids **27**²⁴⁾ liegen auf Grund des anomeren Effektes in der quasiaxialen Lage. Bei der korrespondierenden hydrierten Verbindung **28**²⁴⁾ mit idealer axialer Lage der Substituenten ließ sich keine Mesophase beobachten. Daraus leitet sich ab, daß die ungesättigte Verbindung **27** bessere flüssigkristalline Eigenschaften als die gesättigte aufweist.

Bei den Verbindungen **19**, **13** und **14** dagegen kann der anomere Effekt eine Inversion des Ringes nicht bewirken, da die sterisch anspruchsvolle Methyl-Gruppe die äquatoriale Lage für sich erzwingt und damit auch die beiden polaren Substituenten in der Sesselkonformation äquatorial liegen. In diesem Fall zeigt das gesättigte Derivat **13** einen



deutlich höheren Klärpunkt als die ungesättigte Verbindung **19**. Beim Aufbau der stäbchenförmigen Molekülgestalt wirkt sich dagegen die Methyl-Gruppe als seitlicher Substituent nachteilig aus⁷⁾. Im Vergleich mit der nicht Methyl-substituierten Cyclohexan-Verbindung **31**²⁵⁾ findet man daher einen um ca. 50°C höheren Klärpunkt.

Den Einfluß des anomeren Effektes erkennt man auch sehr eindrucksvoll bei den einfachen Estern **29**²⁴⁾ und **30**. Beim Cyclohexan-Derivat **30** mit dem Substituenten in äquatorialer Lage zeigt sich eine S_A -Phase, beim Tetrahydropyranylester **29** dagegen nimmt der Substituent die axiale Lage ein, und auch beim Abkühlen auf unter 0°C tritt keine flüssigkristalline Phase auf.

Während die meisten bisher untersuchten chiralen Flüssigkristalle die chirale Funktion in der flexiblen Seitenkette haben (z. B. Derivate des 2-Butanols), findet sich als gemeinsames Kennzeichen der Verbindungen **22**, **24**, **19**, **13**, **14**, **26**, **27** und **28** die Ringchiralität.

Im Kontaktpräparat mit nematischen Flüssigkristallen zeigen alle Substanzen ein hohes Verdrillungsvermögen. Soweit sie selber flüssigkristallin sind, bilden sie hoch verdrillte cholesterische Phasen, die sich durch Lichtreflektion, Fächertextur sowie blaue Phasen auszeichnen.

Die Ergebnisse zeigen, daß sich aus Kohlenhydraten kalamitische Flüssigkristalle mit Pyran-Ringen herstellen lassen. Die Ring-chiralen Verbindungen zeigen ein großes Verdrillungsvermögen, so daß hochverdrillte cholesterische und breite blaue Phasen auftreten können. Insbesondere der anomere Effekt beeinflusst die flüssigkristallinen Eigenschaften dieser Verbindungen, so daß je nach Substituent höhere oder niedrigere Klärpunkte als bei den analogen Cyclohexan-Derivaten zu erwarten sind.

Die Untersuchungen sind von Seiten der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert worden. Der Firma *Merck* danken wir für eine Spende von PCH7.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünn-schichtchromatographisch (DC) auf Kieselgel-Fertigfolien GF₂₅₄ (Merck) verfolgt; die Detektion erfolgte durch UV-Fluoreszenzlöschung, Iod-Dämpfe oder Besprühen mit 10proz. ethanolischer Schwefelsäure und nachfolgender Wärmebehandlung. — Säulenchromatographische Trennungen wurden entweder an Kieselgel 60 (70–230 mesh, Merck) oder durch Flash-Chromatographie an Kieselgel 60 (230–400 mesh, Merck), bei einem Überdruck von 0,2 bar und einer Fließgeschwindigkeit von ca. 5 cm/min durchgeführt. — Gelpermeationschromatographie wurde an Bio-Beds SX-4 mit dest. Essigester, Tropfgeschwindigkeit ca. 10 Tropfen/min durchgeführt. — HPLC-Trennungen wurden an Nucleosil Si 100 (5 µm, 20 ml/min, Knauer) und den Geräten der Firma Knauer durchgeführt. — Für die präparative Schichtchromatographie wurden Kieselgel-60-Fertigplatten F₂₅₄ (20 × 20 cm, Merck) verwendet. — Schmelzpunkte wurden mit einem Reichert-Heiztischmikroskop bestimmt. — Die Messung der optischen Drehung wurde mit einem Perkin-Elmer-Polarimeter 241 (Natrium-D-Linie) durchgeführt. — Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer PE 297 aufgenommen. — UV-Messungen erfolgten mit den Spektrophotometern PE 551 und Shimadzu UV-2100. — ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Bruker WM 300 mit TMS als innerem Standard aufgenommen, die ¹³C-NMR-Spektren mit einem Bruker WM 300 (75,46 MHz, rauschgekoppelt, Inept). — Die Aufnahmen der Massenspektren wurden mit den Geräten Varian MAT CH7 (EI) und Finnigan MAT 8230 (DCI) durchgeführt. — Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Organisch-Chemischen Instituts durchgeführt. — Die Phasenübergangstemperaturen wurden mit einem Mettler-Heiztisch FP82 an einem Olympus-BH-Polarisationsmikroskop ermittelt. Die Phasenzuordnung geschah aufgrund charakteristischer Texturen.

5-O-Acetyl-2,6-anhydro-3,4,7-tridesoxy-L-lyxo-hept-3-enonitril (2): Nach der Vorschrift zur Darstellung der Nitrile **15** und **17** wurden 500 mg (2,34 mmol) Diacetyl-L-fucal (**1**) zu den Cyano-Verbindungen **2** und **3** umgesetzt (Verhältnis **2:3** = 9:1, laut ¹H-NMR). Nach Trennung mit HPLC [Toluol/Essigester (6:1)] konnte die Verbindung **2** rein erhalten werden. — Ausb. 305 mg (72%) farblose Nadeln, Schmp. 51°C [α]_D²⁰ = +462,1 (*c* = 0,6, Chloroform). — ¹H-NMR (s, 3H, OAc); *J*_{2,3a} = 3,0, *J*_{2,3c} < 1,0, *J*_{3a,3e} = 12,1, *J*_{3a,4a} = 13,7, *J*_{4a,4e} = 11,1, *J*_{4a,5} = 3,4, *J*_{5,6} = 1, *J*_{6,7} = 6,3 Hz.

5-O-Acetyl-2,6-anhydro-3,4,7-tridesoxy-L-arabino- und -L-ribo-hept-3-enonitril (15 und 17): Zu einer Lösung von 21,4 g (100 mmol) Diacetyl-L-rhamnal (**7**) in 10 ml absol. Acetonitril werden bei Raumtemp. 13,5 ml (101 mmol) Trimethylsilylcyanid gegeben. Nach 5 min. Rühren wird bei 0°C 1 ml Et₂O–BF₃ langsam zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 10 min gibt man 3 g Kaliumcarbonat hinzu und rührt weitere 30 min. Nach Filtration wird zur Trockne eingedunstet und das entstandene Produkt säulenchromatographisch [Petrolether/Ether (8:1)] aufgetrennt. Zuerst wird **15**, danach **17** eluiert. **15:** Ausb. 5,25 g (29%) farblose, feine Nadeln, Schmp. 89–90°C, [α]_D²⁰ = –10,2 (*c* = 0,9, Chloroform). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5,00 (ddd ≈ *m*_c, 2-H), 5,97 (ddd, 3-H), 5,85 (ddd, 4-H), 5,09 (dddd, 5-H), 3,92 (dq, 6-H), 1,23 (d, 3H, 6-CH₃), 2,30 (s, 3H, 5-OAc); *J*_{2,3} = 1,9, *J*_{2,4} = 1,8, *J*_{2,5} = 1,8, *J*_{3,4} = 10,1, *J*_{3,5} = 1,9, *J*_{4,5} = 3,9, *J*_{5,6} = 8,6, *J*_{6,7} = 6,2 Hz.

17: Ausb. 8,50 g (47%) lange Nadeln, Schmp. 65°C, [α]_D²⁰ = –287,5 (*c* = 0,8, Chloroform). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5,07 (m, 2H, 2-, 5-H), 6,01 (ddd, 3-H), 5,91 (ddd, 4-H), 3,75 (dq, 6-H), 1,35 (d, 3H, 6-CH₃), 2,08 (s, 3H, 5-OAc); *J*_{2,3} = 1,9, *J*_{2,4} = 1,9, *J*_{3,4} = 10,2, *J*_{3,5} = 1,3, *J*_{5,6} = 6,4, *J*_{6,7} = 6,3 Hz.

2,6-Anhydro-3,4,7-tridesoxy-L-arabino-hept-3-enonitril (16) und 2,6-Anhydro-3,4,7-tridesoxy-L-arabino-hept-3-enonsäure-methylester (21): Zu 5,45 g (47,5 mmol) **15**, gelöst in 100 ml absol. Methanol, werden langsam 10 ml Acetylchlorid gegeben, und die Lösung wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach werden nochmals 10 ml Acetylchlorid zugesetzt, und die Reaktion wird so lange fortgesetzt, bis keine weitere Umsetzung im DC mehr sichtbar ist (ca. 6 h; das entstandene Zwischenprodukt **16** setzt sich auch bei weiterer Acetylchlorid-Zugabe und längeren Reaktionszeiten nicht weiter um). Das Produktgemisch wird durch Zugabe von 10 ml konz. Salzsäure hydrolysiert und nach 30 min das ausgefallene Ammoniumchlorid abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das restliche Wasser mit Toluol kodestillativ entfernt und der Rückstand an einer Mitteldrucksäule [Toluol/Essigester (2:1)] aufgetrennt.

16: Ausb. 1,20 g (23%) farbloser Sirup, [α]_D²⁰ = +112,1 (*c* = 2,0, Chloroform). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4,96 (dd, 2-H), 6,06 (ddd, 3-H), 5,80 (ddd, 4-H), 3,90 (ddd, 5-H), 3,69 (dq, 6-H), 1,39 (d, 3H, 6-CH₃), 2,01 (d, 5-OH); *J*_{2,3} = 1,8, *J*_{2,4} = 2,1, *J*_{3,4} = 10,1, *J*_{3,5} = 1,9, *J*_{4,5} = 3,4, *J*_{5,6} = 8,3, *J*_{5,OH} = 7,8, *J*_{6,7} = 6,1 Hz.

21: Ausb. 2,73 g (53%) farbloser Sirup, [α]_D²⁰ = +113,2 (*c* = 1,0, Chloroform). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4,74 (d, 2-H), 5,95 (m, 2H, 3-, 4-H), 3,74 (m, 2H, 5-, 6-H), 1,37 (d, 3H, 6-CH₃), 2,00 (d, 5-OH), 3,75 (s, 3H, CO₂CH₃); *J*_{2,3} oder *J*_{2,4} = 2,2, *J*_{5,OH} = 6,7, *J*_{5,6} = 8,4, *J*_{6,7} = 6,0 Hz.

C₈H₁₂O₄ (172,2) Ber. C 55,81 H 7,03 Gef. C 54,68 H 6,78

2,6-Anhydro-3,4,7-tridesoxy-L-ribo-hept-3-enonitril (18) und 2,6-Anhydro-3,4,7-tridesoxy-L-ribo-hept-3-enonsäuremethylester (23): Die Darstellung (ausgehend von 4,00 g (22,1 mmol) **17**) und Aufarbeitungen folgen der Vorschrift zur Synthese von **15** und **21**.

18: Ausb. 0,97 g (32%) farblose Prismen, Schmp. 48–50°C, [α]_D²⁰ = –222,4 (*c* = 0,7, Chloroform). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5,04 (dd, 2-H), 6,05 (ddd, 3-H), 5,78 (ddd, 4-H), 3,94 (m, 5-H), 3,47 (dq, 6-H), 1,31 (d, 3H, 6-CH₃), 2,21 (d, 5-OH); *J*_{2,3} = 2,5, *J*_{2,4} = 1,9, *J*_{3,4} = 10,2, *J*_{3,5} = 2,5, *J*_{4,5} = 1,9, *J*_{5,6} = 7,6, *J*_{6,7} = 6,3, *J*_{5,OH} = 3,2 Hz.

23: Ausb. 1,32 g (35%) farbloser Sirup, [α]_D²⁰ = –236,0 (*c* = 0,4, Chloroform). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4,80 (s, 2-H), 5,93 (m, 2H, 3-, 4-H), 3,95 (m, 5-H), 3,46 (dq, 6-H), 1,46 (d, 3H, 6-CH₃), 1,87 (s, 5-OH), 3,79 (s, 3H, CO₂CH₃); *J*_{3,4} = 10,8, *J*_{5,6} = 8,4, *J*_{6,7} = 6,3 Hz.

C₈H₁₂O₄ (172,2) Ber. C 55,81 H 7,03 Gef. C 54,89 H 6,87

1-Amino-2,6-anhydro-1,3,4,7-tetradesoxy-L-arabino-heptit (8): 200 mg (1,1 mmol) **15** werden in 20 ml Essigester/Ethanol (3:1) gelöst und mit Palladium/Kohle (10proz.) als Katalysator unter Normaldruck hydriert. Nach 3 h ist die Umsetzung beendet. Im DC zeigt das entstandene Produkt nur einen mit Ninhydrin-Lösung violett anfärbbaren Startfleck. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird i. Vak. eingedunstet und mit Toluol mehrmals abdestilliert. — Ausb. 194 mg (94%) farblose Nadeln, Schmp. 76°C, [α]_D²⁰ = +64,3 (*c* = 0,8, Ethanol). — ¹H-NMR ([D₅]Pyridin): δ = 2,96 [dd, 1-H(a)], 2,66 [dd, 1-H(b)], 3,92 (dddd, 2-H), 1,95–1,40 [*m*_c, 4H, 3-H(a), -H(e), 4-H(a), -H(e)], 4,52 (br. dd, 5-H), 4,07 (ddd, 6-H), 1,23 (d, 3H, 6-CH₃), 2,05 (s, 3H, OAc), 4,40 (br. s, 2H, NH₂); *J*_{1(a),1(b)}} = 12,1, *J*_{1(a),2}} = 7,7, *J*_{1(b),2}} = 4,5, *J*_{2,3(a)}} = 8,0, *J*_{2,3(e)}} = 4,2, *J*_{4(a),5}} = 8,4, *J*_{4(e),5}} = 4,5, *J*_{5,6}} = 4,1, *J*_{6,7}} = 6,7 Hz.

5-O-Acetyl-2,6-anhydro-3,4,7-tridesoxy-L-arabino-heptonitril (9): 200 mg (1.1 mmol) des ungesättigten Cyanids **15** werden in 10 ml absol. Benzol gelöst, und nach Zugabe von 10 mg Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)-chlorid wird unter Lichtausschluß 24 h bei Normaldruck hydriert. Nach dem Einengen erfolgt eine chromatographische Reinigung an Kieselgel [Toluol/Essigester (4:1)]. — Ausb. 152 mg (75%) leicht gelbe Nadeln, Schmp. 56°C, $[\alpha]_D^{20} = -95.1$ ($c = 2.1$, Chloroform). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.79$ (ddd \approx dt, 2-H), 2.19 [br. dq, 3-H(e)], 1.95–2.15 [m_c , 5H, 3-H(a), 4-H(e), 5-OAc], 1.82 [dddd, 4-H(a)], 4.47 (ddd, 5-H), 3.84 (dq, 6-H), 1.12 (d, 3H, 6-CH₃); $J_{2,3(a)} = 4.9$, $J_{2,3(e)} = 1.2$, $J_{3(a),3(e)} = 14.0$, $J_{2,4(e)} = 1.2$, $J_{3(a),4(a)} \approx J_{4(a),4(e)} = 12.7$, $J_{3(e),4(e)} = 4.6$, $J_{4(a),5} = 10.8$, $J_{5,6} = 9.5$, $J_{6,7} = 6.1$ Hz.

1-Amino-2,6-anhydro-1,3,4,7-tetradesoxy-L-ribo-heptit (10): Entsprechend der für **8** angegebenen Vorschrift werden 200 mg (1.1 mmol) **17** hydriert. — Ausb. 196 mg (95%) farblose Nadeln, Schmp. 92°C, $[\alpha]_D^{20} = -59.4$ ($c = 1.3$, Ethanol). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_5]$ -Pyridin): $\delta = 2.73$ [dd, 1-H(a)], 2.64 [dd, 1-H(b)], 3.54 (m_c , 2-H), 1.70–1.20 [m_c , 4H, 3-H(a), -H(e), 4-H(a), -H(e)], 4.63 (m_c , 5-H), 3.46 (dq, 6-H), 1.15 (d, 3H, 6-CH₃), 2.03 (s, 3H, OAc), 4.90 (br. s, > 2H, NH₂); $J_{1(a),1(b)} = 12.1$, $J_{1(a),2} = 6.9$, $J_{1(b),2} = 4.3$, $J_{2,3(a)} = 8.8$, $J_{2,3(e)} = 3.7$, $J_{4(a),5} = 10.2$, $J_{4(e),5} = 4.3$, $J_{5,6} = 9.5$, $J_{6,7} = 6.1$ Hz.

5-O-Acetyl-2,6-anhydro-3,4,7-tridesoxy-L-ribo-heptonitril (11): Entsprechend der Vorschrift für **9** wurden 200 mg (1.1 mmol) **17** hydriert und aufgearbeitet. — Ausb. 174 mg (86%) farblose Nadeln, Schmp. 89°C, $[\alpha]_D^{20} = -99.2$ ($c = 0.6$, Chloroform). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.32$ (dd, 2-H), 2.28 [ddd, 3-H(e)], 2.10–1.90 [m_c , 5H, 3-H(a), 4-H(e), OAc], 1.49 [dddd, 4-H(a)], 4.48 (ddd, 5-H), 3.44 (dq, 6-H), 1.23 (d, 3H, 6-CH₃); $J_{2,3(a)} = 11.2$, $J_{2,3(e)} = 3.6$, $J_{3(a),3(e)} = 12.6$, $J_{3(e),4(a)} = 12.8$, $J_{3(e),4(e)} = 5.8$, $J_{4(a),4(e)} = 14.0$, $J_{4(a),5} = 10.8$, $J_{4(e),5} = 4.6$, $J_{5,6} = 9.4$, $J_{6,7} = 6.2$ Hz.

2,6-Anhydro-3,4,7-tridesoxy-L-ribo-heptonitril (12): 162 mg (0.89 mmol) der Verbindung **11** werden in 15 ml Methanol gelöst und nach Zugabe von 5 mg KCN 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird an einer kurzen Kieselgelsäule [Chloroform/Methanol (10:1)] gereinigt. — Ausb. 95 mg (76%) farbloses Öl, $[\alpha]_D^{20} = -123.1$ ($c = 0.5$, Chloroform). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.21$ (dd, 2-H), 1.46 [dddd, 3-H(a)], 2.10 [m_c , 3H, 3-H(e), 4-H(e), 5-OH], 1.97 [dddd, 4-H(a)], 3.28 (br. ddd, 5-H), 3.21 (dq, 6-H), 1.31 (d, 6-CH₃); $J_{2,3(a)} = 11.5$, $J_{2,3(e)} = 2.8$, $J_{3(a),3(e)} = 13.4$, $J_{3(a),4(a)} = 13.2$, $J_{3(a),4(e)} = 4.1$, $J_{3(e),4(a)} = 4.5$, $J_{4(a),4(e)} = 13.0$, $J_{4(a),5} = 10.5$, $J_{4(e),5} = 4.2$, $J_{5,6} = 9.1$, $J_{6,7} = 5.8$ Hz.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (141.2) Ber. C 59.56 H 7.85 N 9.92
Gef. C 59.23 H 7.90 N 10.14

2,6-Anhydro-5-O-{4'-[trans-4''-(n-heptyl)cyclohexyl]benzoyl}-3,4,7-tridesoxy-L-ribo-heptonitril (13): Die Darstellung und Reinigung dieser Verbindung aus 180 mg (0.60 mmol) 4'-[trans-4''-(n-Heptyl)cyclohexyl]benzoesäure und 45 mg (0.31 mmol) **12** erfolgt wie bei **22**; Fließmittelsystem für die HPLC: Toluol/Essigester (10:1). — Ausb. 48 mg (35%), farblose Kristalle, Schmp. 86.4°C, $[\alpha]_D^{20} = -48.4$ ($c = 1.0$, Chloroform). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.31$ (m_c , 2-H), 2.13 [dddd, 3-H(a)], 2.48 [br. ddd, 3-H(e)], 4.72 (ddd, 5-H), 3.60 (dq, 6-H), 2.54 (br. t, 1''-H), 1.87 (br. d, 2H, aliph. H), 1.70–1.40 [m_c , 4H, 4-H(a), -H(e), aliph. H], 1.25 (m_c , 9H, 6-CH₃, aliph. H), 1.04 (br. t, 2H, aliph. H), 0.87 (t, 3H, 6''-CH₃), 7.92 und 7.28 (je d, je 2H, aromat. H); $J_{2,3(a)} = 9.3$, $J_{2,3(e)} = 4.4$, $J_{3(a),3(e)} = 13.5$, $J_{3(a),4(a)} = 8.0$, $J_{3(a),4(e)} = 3.5$, $J_{3(e),4(a)} \approx 3.8$, $J_{3(e),4(e)} \approx 3.4$, $J_{4(a),5} = 10.6$, $J_{4(e),5} = 4.6$, $J_{5,6} = 9.3$, $J_{6,7} = 6.2$, $J_{1',2'(a)} \approx J_{1',2'(e)} \approx 11.0$, $J_{6'',7''} = 6.9$ Hz.

$\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{NO}_3$ (425.6) Ber. C 76.20 H 9.24 N 3.29
Gef. C 75.95 H 9.50 N 3.31

2,6-Anhydro-5-O-{[4''-n-heptyloxy]biphenyl-4'-yl]carbonyl}-3,4,7-tridesoxy-L-ribo-heptonitril (14): Ausgehend von 200 mg (0.64 mmol) 4''-(n-Heptyloxy)biphenyl-4'-carbonsäure erfolgt die Darstellung des Säurechlorids wie bei **22** beschrieben. Nach Trocknen im Hochvakuum (1.5 h) wird in 2 ml absol. Pyridin aufgenommen und dazu 45 mg (0.31 mmol) **12**, gelöst in 2 ml Pyridin getropft. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wird das Lösungsmittel mit Toluol azeotrop abdestilliert, der Rückstand durch Kieselgel mit Chloroform filtriert und durch Flash-Chromatographie an Kieselgel gereinigt [Toluol/Essigester (5:1)]. Anschließend folgt eine HPLC-Trennung (Fließmittel wie oben). — Ausb. 42 mg (30%) farblose Kristalle, Schmp. 92.5°C, $[\alpha]_D^{20} = -56.4$ ($c = 0.9$, Chloroform). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.27$ (m_c , 2-H), 2.09 [m_c , 3-H(a)], 2.37 [br. ddd, 3-H(e)], 4.69 (ddd, 5-H), 3.54 (dq, 6-H), 1.21 (d, 3H, 6-CH₃), 3.95 [t, 2H, 1'''-H(a), -H(b)], 1.76 [m_c , 2H, 2'''-H(a), -H(b)], 1.68–1.20 [m_c , 13H, 4-H(a), -H(e), aliph. H], 0.88 (t, 3H, 6'''-CH₃), 7.98, 7.57, 7.50 und 6.93 (je d, je 2H, aromat. H); $J_{2,3(a)} \approx 9.5$, $J_{2,3(e)} = 4.3$, $J_{3(a),3(e)} = 12.3$, $J_{3(e),4(a)} \approx J_{3(e),4(e)} = 3.7$, $J_{4(a),5} = 11.0$, $J_{4(e),5} = 4.6$, $J_{5,6} = 9.4$, $J_{6,7} = 6.2$, $J_{1'',2''} \approx 6.6$, $J_{6'',7''} = 6.9$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.4$ (C=O), 159.6 (C-4''), 145.8 (C-1'), 131.9 (C-1''), 130.1 (C-3', -5'), 128.3 (C-4'), 127.6 (C-2'', -6''), 126.5 (C-2', -6'), 117.5 (CN), 115.0 (C-3'', -5''), 76.9 (C-5), 72.0 (C-6), 68.2 (C-2), 65.3 (C-1'''), 31.8 (C-2'''), 29.5 (C-3), 29.2 (C-3'''), 29.0 (C-4''), 28.4 (C-5''), 25.9 (C-6''), 22.6 (C-4), 18.0 (C-7), 14.1 (C-7'').

$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{NO}_4$ (435.6) Ber. C 74.45 H 7.64 N 3.22
Gef. C 74.55 H 7.94 N 3.20

2,6-Anhydro-5-O-{4'-[trans-4''-(n-heptyl)cyclohexyl]benzoyl}-3,4,7-tridesoxy-L-ribo-hept-3-enonitril (19): Die Darstellung und Isolierung dieser Verbindung erfolgt analog zu **22** ausgehend von 152 mg (0.50 mmol) 4'-[trans-4''-(n-heptyl)cyclohexyl]benzoesäure und 51 mg (0.37 mmol) **18**. — Ausb. 28 mg (18%) farblose Nadeln, Schmp. 82°C, $[\alpha]_D^{20} = -108.5$ ($c = 1.0$, Chloroform). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.13$ (br. dd, 2-H), 6.16 (ddd \approx dt, 3-H), 5.92 (ddd \approx dt, 4-H), 5.34 (ddd, 5-H), 3.88 (dq, 6-H), 1.38 (d, 3H, 6-CH₃), 2.54 (br. dd, 1''-H), 1.87 (br. d, 4H, aliph. H), 1.46 (m_c , 2H, aliph. H), 1.26 (m_c , 6H, aliph. H), 1.06, (br. t, 2H, aliph. H), 0.86 (t, 3H, 6''-CH₃), 7.90 und 7.25 (je d, je 2H, aromat. H); $J_{2,3} = 2.6$, $J_{2,4} = 1.8$, $J_{3,4} = 10.3$, $J_{3,5} = 2.6$, $J_{4,5} = 1.8$, $J_{5,6} = 7.3$, $J_{6,7} = 6.3$, $J_{1',2'(a)} \approx J_{1',2'(e)} \approx 12.4$, $J_{6'',7''} = 7.0$ Hz.

$\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{O}_3$ (423.6) Ber. C 76.56 H 8.80 N 3.31
Gef. C 75.88 H 8.53 N 2.97

2,6-Anhydro-5-O-{4'-[trans-4''-(n-heptyl)cyclohexyl]benzoyl}-3,4,7-tridesoxy-L-arabino-hept-3-enonsäure-methylester (22): 160 mg (0.53 mmol) 4'-[trans-4''-(n-Heptyl)cyclohexyl]benzoesäure werden in 1 ml Thionylchlorid gelöst und dazu 0.1 ml Dimethylformamid gegeben. Nach 1 std. Reaktionszeit bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das entstandene Produkt 2 h im Hochvakuum getrocknet. Das so hergestellte Säurechlorid wird in 2 ml absol. Pyridin gelöst, eine Lösung von 50 mg (0.29 mmol) **21** in 2 ml absol. Pyridin langsam zugetropft und der gesamte Ansatz 1 h gerührt. Nach Einengen werden die Pyridin-Reste zweimal mit je 50 ml Toluol azeotrop i. Vak. entfernt. Zuerst wird das Produkt an einer Kieselgelsäule mit Chloroform vorgereinigt und anschließend durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit dem Laufmittel Toluol/Essigester (6:1) aufgetrennt. Reine Produkte werden durch HPLC-Trennung mit Toluol/Essigester (8:1) erhalten. — Ausb. 26 mg (20%) farblose Nadeln, Schmp. 31°C, $[\alpha]_D^{20} = -24.1$ ($c = 1.0$, Chloroform). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.67$ (br. „dd“, 2-H), 6.02 (ddd, 3-H), 5.91 (ddd \approx dt, 4-H), 5.18 (ddd, 5-H), 4.06 (dq, 6-H), 1.26 (d, 3H, 6-CH₃), 3.65 (s, 3H, CO₂CH₃), 2.50 (m_c , t, 1''-H), 1.83 [br. d, 2''-H(a), -H(e), 6''-H(a), -H(e)], 1.40 [br. d, 1'''-H(a)],

1.36 [br. d, 1'''-H(b)], 1.20 (m_c, 6H, aliph. H), 1.0 (m_c, 2H, aliph. H), 0.86 (t, 3H, 6'''-CH₃), 7.88 und 7.21 (je d, je 2H, aromat. H); $J_{2,3} = 4.0$, $J_{2,4} = 2.4$, $J_{3,4} = 10.2$, $J_{3,5} = 1.8$, $J_{4,5} = 2.3$, $J_{5,6} = 8.0$, $J_{6,7} = 6.2$, $J_{1',3'(a)} \approx J_{1',6'(a)} \approx 12.0$, $J_{6'',7''} = 7.0$ Hz.

C₂₆H₄₀O₅ (456.6) Ber. C 73.65 H 8.83 Gef. C 73.66 H 8.88

2,6-Anhydro-5-O- $\{4'-[trans-4''-(n\text{-heptyl)cyclohexyl]benzoyl\}$ -3,4,7-tridesoxy-L-ribo-hept-3-enonsäure-methylester (24) und 2,6-Anhydro-5-O- $\{4'-[trans-4''-(n\text{-heptyl)cyclohexyl]benzoyl\}$ -3,4,7-tridesoxy-L-erythro-hept-2-en-4-ulonsäure-methylester (26): Die Verbindung **24** wird wie **22** aus 155 mg (0.51 mmol) der entsprechenden Säure und 49 mg (0.28 mmol) **23** dargestellt. Die Chromatographie wird mit den oben angegebenen Laufmitteln durchgeführt. Als Nebenprodukt kann **26** identifiziert werden. — Ausb. 19 mg (15%) farblose mikrokristalline Nadeln, Schmp. 63°C, $[\alpha]_D^{20} = -149.4$ (c = 0.5, Chloroform). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.90$ (dd, 2-H), 5.96 (ddd, 3-H), 6.08 (ddd \approx dt, 4-H), 5.37 (ddd, 5-H), 4.18 (dq, 6-H), 1.38 (d, 3H, 6-CH₃), 3.81 (s, 3H, CO₂CH₃), 2.49 (br. dd, 1''-H), 1.92 (br. d, 4H, aliph. H), 1.40 (br. dd, 2H, aliph. H), 1.16 (m_c, 6H, aliph. H), 1.06 (m_c, 2H, aliph. H), 0.90 (t, 3H, 6-CH₃), 7.91 und 7.32 (je d, je 2H, aromat. H); $J_{2,3} = 2.7$, $J_{2,4} = 1.8$, $J_{3,4} = 10.4$, $J_{3,5} = 1.8$, $J_{5,6} = 8.6$, $J_{6,7} = 6.1$, $J_{1',3'(a)} \approx J_{1',6'(a)} \approx 11.5$, $J_{6'',7''} = 7.1$ Hz.

C₂₉H₄₀O₅ (456.6) Ber. C 73.65 H 8.83 Gef. C 73.36 H 8.86

26: Ausb. 4 mg (3%) farblose Nadeln, Schmp. 103°C, $[\alpha]_D^{20} = -101.4$ (c = 0.3, Chloroform). — UV (CH₃OH): λ_{\max} (lg ϵ) = 272.5 nm (3.574), 244.5 (4.004), 204.0 (4.094). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.32$ (s, 3-H), 5.50 (d, 5-H), 4.77 (dq, 6-H), 1.60 (d, 3H, 6-CH₃), 3.91 (s, 3H, CO₂CH₃), 2.54 (br. t, 1''-H), 1.89 (br. d, 4H, aliph. H), 1.55–1.20 (m_c, 21H, aliph. H), 0.87 (t, 3H, 6'''-CH₃), 7.99 und 7.29 (je d, je 2H, aromat. H); $J_{5,6} = 12.2$, $J_{6,7} = 6.3$, $J_{1',2'(a)} \approx J_{1',6'(a)} \approx 11.6$, $J_{6'',7''} = 7.1$ Hz. — MS (70 eV, EI): m/z (%) = 470 (0.9) [M⁺], 285 (100) [C₁₃H₂₅–C₆H₄–CO⁺]; (DCI, NH₄⁺): m/z (%) = 488 (100) [M + NH₄⁺].

2,6-Anhydro-3,4,7-tridesoxy-L-erythro-hept-2-en-ulonsäuremethylester (25): 100 mg (0.05 mmol) der Verbindung **23** werden in Pyridin gelöst und 3 d unter Luftzutritt gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird das Produkt durch Säulenchromatographie gereinigt [Toluol/Essigester (4:1)]. — Ausb. 23 mg (25%) farblose Nadeln, Schmp. 82°C, $[\alpha]_D^{20} = -87.7$ (c = 1.0, Chloroform). — UV (CH₃OH): λ_{\max} (lg ϵ) = 301 (3.997). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.21$ (s, 3-H), 3.94 (d, 5-H), 4.23 (dq, 6-H), 1.58 (d, 3H, 6-CH₃), 3.84 (s, 3H, CO₂CH₃); $J_{5,6} = 12.2$, $J_{6,7} = 6.3$ Hz. — MS (70 eV, EI): m/z (%) = 187 (0.4) [M⁺ + H], 168 (0.2) [M⁺ – H₂O], 129 (46) [M⁺ + H – CO₂CH₃], 111 (3) [M⁺ + H – H₂O – CO₂CH₃], 69 (100) [M⁺ – H₂O, Retro-Diels-Alder].

4''-(n-Heptyl)biphenyl-4'-carbonsäure-cyclohexylester (30): 150 mg (0.51 mmol) 4''-(n-Heptyl)biphenyl-4'-carbonsäure werden mit einem Überschuß Thionylchlorid und 3 Tropfen Dimethylformamid versetzt. Die sich klärende Lösung wird 10 min zum Rückfluß erhitzt und das überschüssige Thionylchlorid im Rotationsverdamp-

fer sowie im Ölpumpenvakuum entfernt. Das rohe Carbonsäurechlorid wird in der zehnfachen Gewichtsmenge absol. Pyridin gelöst und unter kräftigem Rühren, Feuchtigkeitsausschluß und Eiskühlung mit 60 mg (0.61 mmol) Cyclohexanol versetzt. Die Lösung wird ca. 12 h bei Raumtemp. belassen, anschließend das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, noch dreimal mit 5 ml Toluol versetzt und erneut eingedampft. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Chloroform) und Kristallisation aus Ethanol. — Ausb. 180 mg (94%), Schmp. 65.5°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.63$ [t, 2H, 1'''-H(a), -H(b)], 1.61 [m_c, 2H, 2'''-H(a), -H(b)], 1.19–1.49 [m, 14H, 3'''–6'''-H(a), -H(b), 2-H(a), 3-H(a), 4-H(a), -H(b)], 0.87 (t, 3H, 6'''-CH₃), 5.03 (tt, 1-H), 1.91 [m_c, 2H, 2-H(e)], 1.71 [m_c, 2H, 3-H(e)], 7.63 (m_c, 2H, 2'-, 6'-H), 8.08 (m_c, 2H, 3'-, 5'-H), 7.53 (m_c, 2H, 2'-, 6'-H), 7.26 (m_c, 2H, 3'-, 5'-H); $J_{1',2''} = 7.7$, $J_{6'',7''} = 6.7$, $J_{1,2(a)} = 8.8$, $J_{1,2(e)} = 3.7$ Hz.

¹⁾ J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **110** (1984) 205.

²⁾ G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 168.

³⁾ B. Pfannemüller, W. Welte, E. Chin, J. W. Goodby, *Liq. Cryst.* **1** (1986) 357.

⁴⁾ B. Kohne, K. Praefcke, *Chem.-Ztg.* **109** (1985) 121.

⁵⁾ R. G. Zimmermann, G. B. Jameson, R. G. Weiss, G. Demailly, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1** (1985) 183.

⁶⁾ B. Kohne, K. Praefcke, R. S. Omar, F. Frolow, *Z. Naturforsch. Teil B*, **41** (1986) 736.

⁷⁾ G. W. Gray, P. A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, John Wiley and Sons, New York 1974.

⁸⁾ G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, J. Constant, D. S. Hulme, J. Kirton, E. P. Raynes, *Liq. Cryst. Ordered Fluids* **2** (1974) 617.

⁹⁾ H.-M. Vorbrod, D. S. Deresch, H. Kresse, A. Wiegeleben, D. Demus, H. Zschke, *J. Prakt. Chem.* **323** (1981) 902.

¹⁰⁾ V. Vill, J. Thiem, F. Fischer, *J. Carbohydr. Chem.*, Manuskript eingereicht.

¹¹⁾ R. J. Ferrier, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **20** (1965) 67; **24** (1969) 199.

¹²⁾ B. Iselin, T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **27** (1944) 1146, 1200.

¹³⁾ R. Csuk, A. Fürstner, B. I. Glänzer, H. Weidmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1149.

¹⁴⁾ R. Csuk, B. I. Glänzer, A. Fürstner, H. Weidmann, V. Formacek, *Carbohydr. Res.* **157** (1986) 235.

¹⁵⁾ G. Gryniewicz, J. N. BeMiller, *Carbohydr. Res.* **108** (1982) 229.

¹⁶⁾ D. S. Grierson, M. Bonin, H.-P. Husson, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 4645.

¹⁷⁾ D. B. Tulshian, B. Fraser-Reid, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 518.

¹⁸⁾ J. Thiem, J. Schwentner, E. Schüttelpelz, J. Kopf, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1023.

¹⁹⁾ R. E. Harmon, J. L. Parson, D. W. Cooke, S. K. Gupta, J. Schoonenberg, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 3684.

²⁰⁾ A. Pinner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **16** (1883) 1654.

²¹⁾ B. Meyer, J. Thiem, Hamburg 1975, unveröffentlichte Ergebnisse; J. Thiem, 3. Deutsch-Dänisches Symposium über Organische Chemie, Kopenhagen 1975.

²²⁾ A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin 1983.

²³⁾ J. Thiem, V. Vill, F. Fischer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **170** (1989) 43.

²⁴⁾ V. Vill, J. Thiem, unveröffentlichte Ergebnisse.

²⁵⁾ K. Praefcke, D. Schmidt, *Chem.-Ztg.* **105** (1981) 8.