

1,2,3,4,5,6-Hexa(eq)alkylcyclohexan-Modellverbindungen für Struktur-Eigenschafts-Vergleiche gesättigter discotischer Flüssigkristalle¹⁾

Klaus Praefcke*, Panicos Psaras und Bernd Kohne

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

Eingegangen am 13. Mai 1991

Key Words: Cyclohexane / Liquid crystals / Oxygen effect / Scyllitol / Stereochemistry

1,2,3,4,5,6-Hexa(eq)alkylcyclohexane Model Compounds for Structure-Property Comparisons of Saturated Discotic Liquid Crystals

The new hydrocarbon ($1\alpha,2\beta,3\alpha,4\beta,5\alpha,6\beta$)-hexahexylcyclohexane (**19**) and a number of new and differently functionalized *scyllo*-hexaalkylcyclohexane derivatives (**16 a, b**, **18 a – c**) with identical stereochemistry were synthesized stereospecifically starting from simple chemical materials. In comparison to the known scyllitol hexaester **1** and the hexaether **2** none of the novel compounds **16**, **18**, and **19** were thermomesomorphic. This extreme difference in the thermotropic liquid-crystalline

behaviour of the hexa(eq)hydroxycyclohexane (scyllitol) derivatives **1** and **2** on the one hand and of our varied hexa(eq)-alkylcyclohexanes **16**, **18**, and **19** on the other obviously is a function of the presence and the position of the element oxygen within the side chains of these symmetric star-/disc-shaped compounds. Details concerning this oxygen effect are discussed briefly.

Hexaester des Typs **1** des natürlich vorkommenden *scyllo*-Inosits^{2,3)} mit aliphatischen Carbonsäuren sind die ersten thermotrop discotischen Flüssigkristalle mit alicyclischem, gesättigtem Kern (Cyclohexan)⁴⁾, die im Vergleich zu Discogenen mit sogar größerem, aromatischem Kern (z. B. Triphenylen)⁵⁾ weitaus breitere Bereiche thermodynamisch stabiler Mesophasen⁴⁾ aufweisen.

Die Ausbildung, Art/Ordnung und Stabilität flüssigkristalliner Zustände ergeben sich aus einer günstigen Kombination verschiedener Faktoren. Sowohl Molekülform als auch Stärke und Orientierung zwischenmolekularer elektronischer und sterischer Wechselwirkungen bestimmen den Typus und die Stabilität von Mesophasen.

In Weiterführung unserer Arbeiten über Inosit-Flüssigkristalle haben wir kürzlich auch den *scyllo*-Inosit-Hexaether **2** als Modellverbindung synthetisiert⁶⁾, um aus dem Vergleich seiner Phasenumwandlungsdaten mit jenen des gleichlang substituierten *scyllo*-Inosit-Hexaesters **1**⁴⁾ den Einfluß von π -Elektronen (der Carbonylgruppen in **1**) auf deren D_{ho} -Phasenstabilität zu erkennen. Der Hexaether **2** ist die erste (in ihren Seitenketten und im Kern) π -Elektronen-freie discogene Verbindung überhaupt.

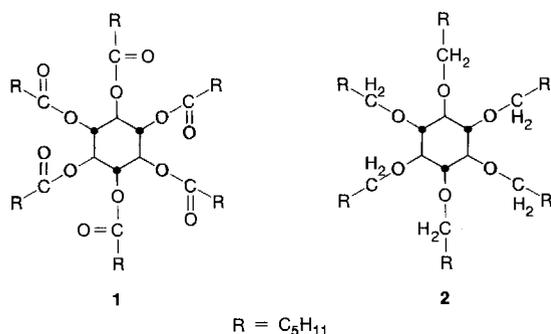
Ein Vergleich der Phasenumwandlungsdaten der Inositderivate **1** und **2** in Tab. 1 ergibt, daß der Hexaester **1** einen größeren und stabileren Mesophasenbereich aufweist als der Hexaether **2**, welcher zeigt, daß der zwischenmolekulare Zusammenhalt der Moleküle von **2** in seiner Mesophase deutlich schwächer ist als bei **1**⁶⁾. Da Länge und Raumerfüllung der Seitenketten von **1** und **2** nahezu gleich sind, ist die relative Abnahme der Mesophasenstabilität beim Hexaether **2** wohl nur auf hier fehlende π -Elektronen-Wechselwirkungen zurückzuführen.

Dieser drastische Unterschied in der Mesogenität zwischen **1** und **2** hat uns nun veranlaßt, einen gesättigten Kohlenwasserstoff in der Stern/Scheibenform und Stereochemie dieser beiden Scyllitderivate mit vergleichbarer Seitenarmlänge zu synthetisieren, der nun im Vergleich mit dem Hexaether **2** erstmalig Auskunft über die Rolle der Heteroatome (bzw. ihrer nicht-bindenden Elektronenpaare) in **2** auf die Ausbildung einer *discotischen* Mesophase geben soll.

Der gewählte stereospezifische Syntheseweg zu einem solchen Kohlenwasserstoff (**19**) hat außerdem eine Palette hexa-äquatorial substituierter Cyclohexanderivate (s. Schema 1) geliefert, die Sauerstoff *nicht* mehr am Cyclohexanring, sondern innerhalb, so z. B. in den γ -Positionen, ihrer sechs Substituenten tragen. Hierdurch bietet sich die Chance, unsere Kenntnisse über die Rolle von Präsenz und Position von Sauerstoffgliedern in Lateralfunktionen auf thermotropes Verhalten stern/scheibenförmiger Verbindungen zu verbessern.

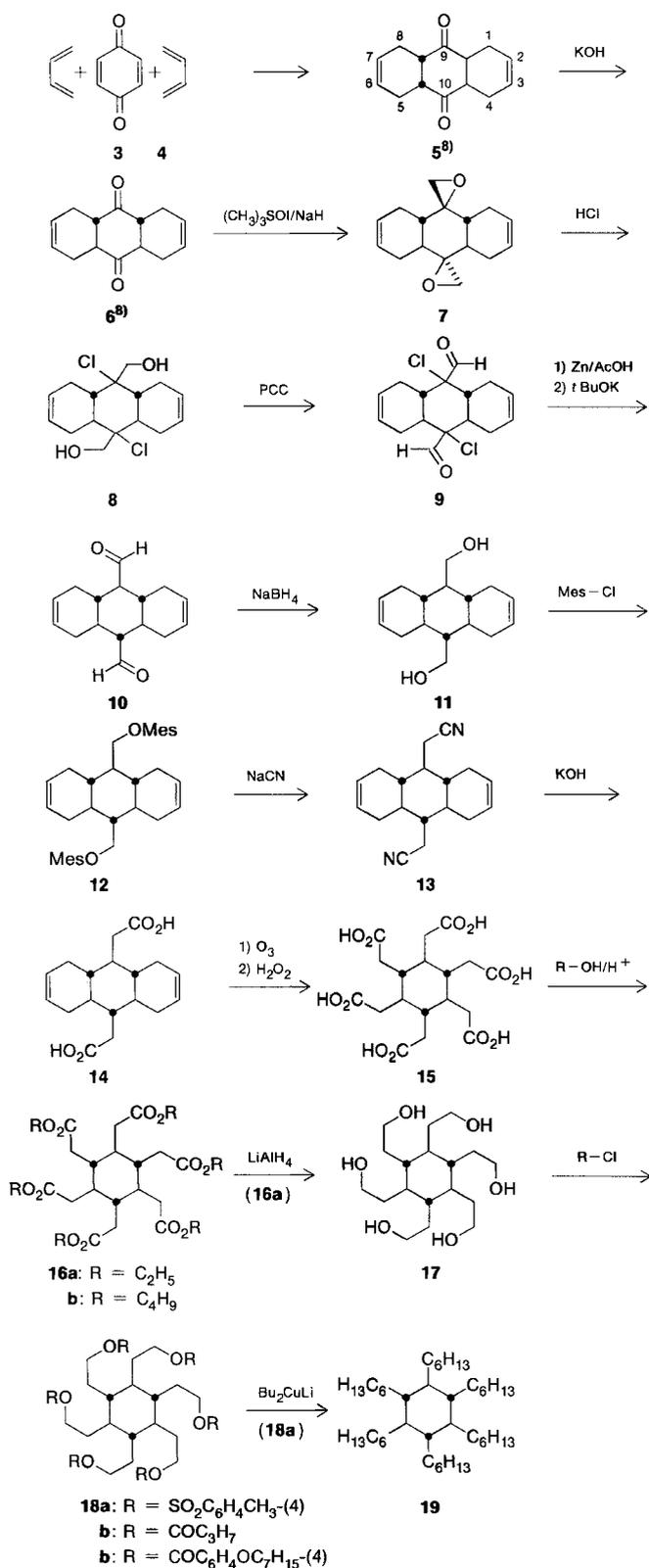
Ergebnisse und Diskussion

Als Schlüsselverbindung für den chemischen Zugang zum Zielmolekül **19** war zunächst die Hexasäure **15** (Schema 1)



in der angegebenen Konfiguration darzustellen, welches von uns in Anlehnung an eine vor längerer Zeit gegebene, allerdings sehr lückenhafte Skizze^{7a,b)} erreicht wurde. So haben

Schema 1



wir alle Vorstufen **7–14** und **15** reproduzierbar zugänglich machen und charakterisieren können (Schema 1 und Exp. Teil).

Aus dem in zwei Stufen⁸⁾ in 52proz. Ausbeute erhaltenen Tricyclodiketon **6**⁸⁾ haben wir mit Trimethylsulfoxoniumylid⁹⁾ das Bisoxiran **7** dargestellt, welches nach Öffnung zu **8**, folgender Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) auf Aluminiumoxid¹⁰⁾ zum Dichlordialdehyd **9** (80%, mit dem Collins-Reagenz sind 65% erreicht worden^{7a,b)}), Dehalogenierung mit Zinkpulver in Essigsäure und Isomerisierung mit Kalium-*tert*-butylat^{7a,b)} über den Dialdehyd **10** (90%) schließlich nach Reduktion mit NaBH₄ in Methanol das Diol **11** (91%, Gesamtausbeute aus **3** >18%) geliefert hat.

Die für den weiteren Syntheseverlauf in **10** geforderte Stereochemie belegen die NMR-Spektren; so zeigt z. B. das Protonenspektrum bei $\delta = 9.53$ ein Dublett der zwei isochronen Aldehydprotonen infolge Kopplung mit ihren benachbarten Ringwasserstoffatomen und das ¹³C-Spektrum aus Symmetriegründen erwartungsgemäß nur fünf Resonanzsignale, die Carbonylresonanz z. B. bei $\delta = 203.89$.

Nach Sulfonierung des Diols **11** zu **12** und nahezu quantitativer Überführung von **12** in das Dinitril **13** erhält man daraus die Dicarbonsäure **14**, welche nach Ozonolyse und oxidativer Aufarbeitung mit 30proz. Wasserstoffperoxid in 80proz. Ausb. die sehr hochschmelzende (s. Tab. 1) Hexacarbonsäure **15** liefert. Ihr ¹³C-NMR-Spektrum mit erwartungsgemäß nur drei Resonanzsignalen (s. Exp. Teil) bestätigt deren Stereochemie.

Wegen besserer Löslichkeit in Diethylether ist nicht **15** selbst, sondern dessen Hexaäthylester **16a** durch Reduktion mit LiAlH₄ in das überraschend hochschmelzende (s. Tab. 1) Hexaol **17** übergeführt worden (Ausb. 77%).

In 72stündiger Reaktionszeit bei 0°C ist es nun mit 18proz. Ausb. gelungen, das Hexaol **17** in wasserfreiem Pyridin mit *p*-Toluolsulfonylchlorid sechsfach unter Bildung von **18a** zu tosylieren.

Die für primäre Monotosylate bekannte¹¹⁾, in sehr guten Ausbeuten unter CC-Verknüpfung verlaufende nucleophile Substitutionsreaktion mit Lithium-dialkylcupraten hat sich auf unser Vorhaben anwenden lassen und aus dem Hexatosylderivat **18a** den unbekannt, kristallinen (s. Tab. 1) Kohlenwasserstoff **19** in 23proz. Ausbeute geliefert (Gesamtausbeute über alle Stufen 0.3%). Der Beleg für seine symmetrische Struktur ist durch Kernresonanzspektroskopie gegeben; so zeigt z. B. das ¹³C-NMR-Spektrum sieben Signale, von denen die Ringkohlenstoffatome aus Symmetriegründen als ein Dublett auftreten (s. Tab. 1).

Aus Gründen vorgesehener Vergleiche mit den physikalischen Eigenschaften der Scyllitderivate **1** und **2** sowie mit dem Kohlenwasserstoff **19** haben wir aus der Hexacarbonsäure **15** und dem Hexaol **17** die Ester **16b** bzw. **18b** und c dargestellt und mit üblichen Methoden (s. Exp. Teil) charakterisiert.

Die Phasenumwandlungsdaten der unsere Studie betreffenden, größtenteils hier synthetisierten symmetrischen, stern/scheibenförmigen, mehrheitlich (bei **1**, **2**, **16**, **18** und **19**) mit längeren, z. T. Phenyl-haltigen Seitenarmen versehenen

Tab. 1. Phasenumwandlungstemperaturen [$^{\circ}\text{C}$] der stern/scheibenförmigen Cyclohexan-Derivate **1**, **2** (ein Hexaester⁴⁾ bzw. ein -ether⁶⁾ des Scyllits) und **15–19**, bestimmt mit einem Thermoanalysegerät des Typs Mettler TA 3000/DSC 30 S, Heizrate 5 K/min (**16b**: 1 K/min), sowie die ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ -Werte) der Cyclohexanring-Protonen bzw. -Kohlenstoffatome von **1** und **2** bzw. **15–19**, gemessen in CDCl_3 bzw. $^+$ in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (K = kristallin, D_{ho} = discotisch hexagonal geordnet, I = isotrop flüssig, K \rightarrow D_{ho} bzw. K \rightarrow I = Schmp., D_{ho} \rightarrow I = Klärpunkt)

Verb.	R	Phasenumwandlungstemperaturen [$^{\circ}\text{C}$]	Cyclohexanring-signale	
			δ_{H}	δ_{C}
1	$\text{O}-\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_{11}$ ⁴⁾	K $\xrightarrow{68.5^4}$ D_{ho} $\xrightarrow{119.5^4}$ I	5.26 ⁴⁾	70.00 ⁴⁾
2	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_{11}$ ⁶⁾	K $\xrightarrow{18.4^6}$ D_{ho} $\xrightarrow{90.8^6}$ I	3.02 ⁶⁾	82.82 ⁶⁾
15	$\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}$ ^{7b)}	K $\xrightarrow{278.2}$ I	1.91 ⁺	40.86 ⁺
16a	$\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$	K $\xrightarrow{67.2}$ I	1.91	41.51 ^{7c)}
16b	$\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OC}_4\text{H}_9$	K $\xrightarrow{-6.7}$ I	1.91	41.70 ^{7c)}
17	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	K $\xrightarrow{215.1}$ I	1.04 ⁺	39.33 ⁺
18a	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	K $\xrightarrow{141.2}$ I	1.11	38.21
18b	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{C}_3\text{H}_7$	K $\xrightarrow{52.6}$ I	1.36	39.07
18c	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_7\text{H}_{15}$	K $\xrightarrow{104.5}$ I	1.68	39.28
19	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9$	K $\xrightarrow{66.2}$ I	1.19	39.56

Cyclohexanderivate mit *scyllo*-Geometrie sowie die ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzdaten^{7c)} ihrer Ringelemente sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen haben jedoch ergeben, daß im Unterschied zu den flüssigkristallinen Scyllitderivaten^{4,6)} **1** und **2** keines der neuen, ebenfalls langkettig substituierten Cyclohexanderivate **16**, **18** und **19** thermomesomorphe Eigenschaften besitzt, d.h. diese Substanzen schmelzen direkt in die isotrope flüssige Phase (vgl. Tab. 1). In diesem Zusammenhang ist festzustellen, daß im Gegensatz zum stern/scheibenförmigen gesättigten Kohlenwasserstoff **19** einige gesättigte thermotrop flüssigkristalline Kohlenwasserstoffe in *Stabform* bekannt geworden sind¹²⁾.

Der wichtigste Strukturunterschied zu **1** und **2** besteht bei den Estern **16a**, **b**, **18a–c** und dem Zielmolekül **19** im Fehlen der Sauerstoffatome als *Brückenelement* zwischen ihrem kleinen molekularen Kern Cyclohexan und den Lateralfunktionen (s. Tab. 1), wodurch offenbar kein amphiphiler Charakter begründet und somit die Ausbildung thermotroper (z. B. discotischer) Mesophasen verhindert wird¹³⁾; Verschiebungen des Heteroelementes in die Seitenketten (z. B. **16** und **18**) verbessern diese Situation nicht.

In diesem Zusammenhang sei auf Diskussionen solcher Substituenten/Heteroatomeffekte bei Derivaten des Triphenylens und seines Strukturanalogons 1,4,5,8,9,12-Hexaaza-triphenylen¹⁴⁾ sowie bei thermotrop flüssigkristallinen Derivaten von zwei Hexaalkinylaren-Systemen¹⁵⁾ verwiesen. Im

Falle thermomesomorpher Phthalocyanin-Derivate¹⁶⁾ scheint der Einfluß dieser Effekte nicht mehr so gravierend zu sein, wengleich auch hier das Sauerstoff-Brückenelement, wie bereits bei calamitischen Flüssigkristallen bekannt¹⁷⁾, dennoch förderlicher für die Mesophasenstabilität ist.

Im Falle der nun vorliegenden Reihe von *scyllo*-Cyclohexanderivaten **1**, **2** und **19** mit ihren jeweils sechs *äquatorial* verknüpften linearen Substituenten ist deren Mesogenität, wie vermutet^{4c,6)}, klar als eine Funktion der Dichte von π - und nicht-bindenden Elektronen unmittelbar am gesättigten Molekülkern zu verstehen, vgl. Tab. 1. Andererseits sind stereochemische Einflüsse auf das Flüssigkristallverhalten von **1** und **2** schon länger bekannt^{4b,6,18)}.

Bezüglich der Strukturen hier diskutierter Verbindungen sei abschließend betont, daß substituiertes Cyclohexan mit sechs äquivalenten Gruppen bereits seit langem auch ein klassisches Thema der organischen Stereochemie darstellt, wengleich die Zahl realisierter Beispiele bisher relativ klein geblieben ist. Wir meinen, daß insbesondere das Hexatosylat **18a** interessante Möglichkeiten bieten könnte, weitere (evtl. auch anellierte) 1,2,3,4,5,6-hexasubstituierte Cyclohexanderivate mit *scyllo*-Geometrie durch nucleophile Substitutionsreaktionen mit dieser Schlüsselsubstanz zugänglich zu machen.

So ist der Kohlenwasserstoff **19** offenbar erst das *fünfte* Beispiel identisch und stereochemisch einheitlich 1,2,3,4,5,6-hexaalkylsubstituierten Cyclohexans sowie der erste stereospezifisch aus einfachen Synthesebausteinen realisierte Fall

dieses Verbindungstyps. In der *all-äquatorialen* (*scyllo-*) Anordnung von Alkylgruppen kennt man bereits das Hexamethyl-¹⁹⁾ und Hexaethylderivat²⁰⁾ sowie das planare *trans,anti,trans,anti,trans*-Konfigurationsisomere des Perhydrotriphenylens, welches ein hexasubstituiertes Cyclohexan dieser Stereochemie im Zentrum dieses tetracyclischen Systems enthält und zur recht kleinen Gruppe von Verbindungen in der Organischen Chemie mit *D*₃-Symmetrie gehört, in Enantiomere gespalten worden ist²¹⁾ sowie die ungewöhnliche Eigenschaft besitzt, Einschlußverbindungen zu bilden²²⁾.

Im Unterschied zu **19** hat man diese drei Kohlenwasserstoffe aus Isomerengemischen isoliert, wie sie bei Hydrierungen entsprechender aromatischer Vorstufen entstehen. Auf ähnliche Weise ist schließlich vor kurzem 1,2,3,4,5,6-Hexaisopropylcyclohexan erhalten worden²³⁾, dessen sechs Isopropylgruppen in *all-axialer* Anordnung vorliegen, die hier aus sterischen und energetischen Gründen die bevorzugte Konformation darstellt. Auch diese letztgenannten vier Kohlenwasserstoffe sind strukturgemäß *nicht* thermomorph.

Wir danken unserem Laboranten A. Eckert für seine Mithilfe sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 335 „Anisotrope Fluide“, Projekt C3, den Firmen E. Merck, Darmstadt, Schering AG, Berlin, und der Technischen Universität Berlin (UP, K und PA 1) für finanzielle Förderung unserer Flüssigkristallarbeiten.

Experimenteller Teil

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen: Leitz Laborlux 12 Pol. — Schmelzpunkte: Mettler TA 3000/DSC 30 S bzw. Büchi SMP-20. — ¹H-NMR: Bruker WM 400. — ¹³C-NMR: Bruker AM 270. — MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß, verschiedene Temperaturen. — IR: Beckman IR 9. — Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte durch Säulenchromatographie (2.5 cm Innendurchmesser) an ca. 300 ml Kieselgel (Korngröße 0.2–0.3 mm) bzw. durch Flash-Säulenchromatographie (2.5 cm Innendurchmesser; ca. 80 ml Kieselgel 60, 230–240 mesh, Firma E. Merck, Darmstadt). Petrolether: Siedebereich 30–70°C.

Obleich die Strukturen der Verbindungen **7–15** durch spektroskopische Methoden eindeutig belegt sind, konnten trotz mehrfacher Reinigungsoperationen offensichtlich aus apparativen Gründen keine zufriedenstellenden Elementaranalysen erhalten werden. Die elementaren Zusammensetzungen dieser Derivate wurden daher durch hochauflösende Massenspektrometrie bestimmt; die so gefundenen Molekülmassen bzw. Massen charakteristischer Fragmente stimmen mit den berechneten Werten überein.

(4 α ,8 α \beta,9 α \beta,10 α)-1,4,4 α ,5,8,8 α ,9 α ,10 α -Octahydrodispiro[anthracen-9,2':10,2''-bisoxiran]^{7a,b)} (**7**): Zu einer Mischung aus 6.60 g (220 mmol) Natriumhydrid und 49.14 g (220 mmol) Trimethylsulfoniumiodid wurden unter Stickstoff 200 ml wasserfreies DMSO getropft. Es wurde weitere 30 min bei Raumtemp. gerührt, bis man 19.8 g (92 mmol) Tricyclodiketon **6**⁸⁾ zugab und das Rühren zunächst 1 h bei Raumtemp. und danach 2 h bei 60°C fortsetzte^{7b,9)}. Nach Gießen des Ansatzes auf ca. 1500 ml Eis/Wasser, dreimaliger Extraktion mit Diethylether und weiterer üblicher Aufarbeitung (Waschen mit H₂O, ges. NaCl-Lösung, Trocknen mit MgSO₄ etc.) wurde aus Essigsäure-ethylester umkristallisiert. Ausb. 15.3 g

(70%), Schmp. 172°C (Lit.^{7b)} 163–171°C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.54–5.63 (m; 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 2.74 (s, 4H, 2 CH₂O), 2.13–2.24 (m; 4H, 1-, 4-, 5-, 8-H), 1.78–1.94 (m; 8H, 1-, 4-, 4a-5-, 8-, 8a-, 9a-, 10a-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 124.74 (d; 4 C, C-2, -3, -6, -7), 60.31 (s; 2 C, C-9, -10), 45.36 (t; 2 C, 2 CH₂O), 36.28 (d; 4 C, C-4a, -8a, -9a, -10a), 23.95 (t; 4 C, C-1, -4, -5, -8). — MS (85°C): *m/z* (%) = 244 (0.3) [M⁺], 213 (40), 195 (44), 129 (72), 91 (100).

C₁₅H₁₇O [M⁺ – CH₃O] Ber. 213.1279 Gef. 213.1279 (MS)

(4 α ,8 α \beta,9 α \beta,10 α)-9,10-Dichlor-1,4,4 α ,5,8,8 α ,9,9 α ,10,10 α -decahydro-9,10-bis(hydroxymethyl)anthracen^{7a,b)} (**8**): In die Lösung von 13.68 g (56 mmol) des Bisoxirans **7** in 300 ml wasserfreiem Benzol wurde unter Eiskühlung während ca. 30 min HCl-Gas geleitet^{7b)}. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand aus CHCl₃ umkristallisiert. Ausb. 9.62 g (54%), Schmp. 154–156°C (Lit.^{7b)} 152–155°C). — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3600 cm⁻¹ (OH), 3420 (OH). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.75 (d, *J* \approx 2.5 Hz; 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 4.0 (s; 4H, 2 CH₂OH), 2.26–2.40 bzw. 2.45–2.64 (2 m; 12H, 1-, 4-, 5- und 8-Methylen, 4a-, 8a-, 9a-, und 10a-H, ohne Zuordnung). — ¹³C-NMR ([D₂]DMSO): δ = 125.28 (d; 4 C, C-2, -3, -6, -7), 80.47 (s; 2 C, C-9, -10), 62.35 (t; 2 C, 2 CH₂OH), 45.64 (d; 4 C, C-4a, -8a, -9a, -10a), 26.24 (t; 4 C, C-1, -4, -5, -8). — MS (150°C): *m/z* (%) = 316 (0.1) [M⁺], 262 (24) [M⁺ – C₄H₆], 195 (100).

C₁₆H₂₂Cl₂O₂ Ber. 316.0997 Gef. 316.0997 (MS)

(4 α ,8 α \beta,9 α \beta,10 α)-9,10-Dichlor-1,4,4 α ,5,8,8 α ,9,9 α ,10,10 α -decahydro-9,10-anthracendicarbaldehyd^{7a,b)} (**9**): Eine Mischung aus 7.0 g (22 mmol) Tricyclodiol **8**, 350 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ und 200 g Pyridiniumchlorochromat (PCC) auf Aluminiumoxid wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt¹⁰⁾. Die Chromsalze wurden abfiltriert, mit viel CHCl₃ gewaschen und die vereinigten Filtrate i.Vak. eingengt. Nach Säulenchromatographie (CHCl₃) und Umkristallisation aus Methanol Ausb. 5.52 g (80%), Schmp. 208°C (Lit.^{7b)} 135–205°C). — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 1730 cm⁻¹ (CHO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.83 (s; 2H, 2 CHO), 5.63 (d, *J* \approx 3.5 Hz; 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 2.74–2.86, 2.59–2.74, 1.70–1.86 (3 m; je 4H, 1-, 4-, 5- und 8-Methylen, 4a-, 8a-, 9a-, 10a-H, ohne Zuordnung). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 203.08 (d; 2 C, 2 CHO), 124.86 (d; 4 C, C-2, -3, -6, -7), 81.71 (s; 2 C, C-9, -10), 45.06 (d; 4 C, C-4a, -8a, -9a, -10a), 26.77 (t; 4 C, C-1, -4, -5, -8). — MS (110°C): *m/z* (%) = 312 (1) [M⁺], 277 (16) [M⁺ – Cl], 193 (34), 120 (46), 91 (60), 79 (100).

C₁₆H₁₈Cl₂O₂ Ber. 312.0683 Gef. 312.0684 (MS)

(4 α ,8 α \beta,9 β ,9 α \beta,10 α)-1,4,4 α ,5,8,8 α ,9,9 α ,10,10 α -Decahydro-9,10-anthracendicarbaldehyd^{7a,b)} (**10**): Zu einer Lösung aus 8.77 g (28 mmol) Dichlordialdehyd **9** in 570 ml Eisessig wurden innerhalb von 3 h portionsweise 91 g Zn-Pulver gegeben, dann wurde noch 1 h bei Raumtemp. gerührt^{7b)}. Die Zn-Salze wurden abfiltriert und mit viel CHCl₃ gewaschen. Das in üblicher Weise aufgearbeitete und getrocknete Filtrat wurde im Rotationsverdampfer i.Vak. eingengt, und die stereoisomeren Produkte wurden durch 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß mit 0.9 g Kalium-*tert*-butylat in 300 ml Ethanol equilibriert. Nach Gießen auf ca. 500 ml H₂O, Extraktion mit CHCl₃ und weiterer üblicher Aufarbeitung kristallisierte man aus Heptan/Essigsäure-ethylester (1:1) um. Ausb. 6.15 g (90%), Schmp. 210°C (Lit.^{7b)} 191–211°C). — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 1720 cm⁻¹ (CHO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.53 (d, *J* \approx 5 Hz; 2H, 2 CHO), 5.63 (d, *J* \approx 3 Hz; 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 1.72–1.96 bzw. 1.98–2.15 (2 m; 14H, 1-, 4-, 5- und 8-Methylen, 4a-, 8a-, 9-, 9a-, 10-, 10a-H, ohne Zuordnung). — ¹³C-NMR (Varian CFT 20, CDCl₃): δ = 203.89 (d; 2 C, 2 CHO), 125.42 (d; 4 C, C-2, -3, -6, -7), 62.14 (d; 2 C, C-9, -10), 35.14 (d; 4 C, C-4a, -8a, -9a, -10a), 30.68 (t; 4 C, C-1, -4, -5, -8). — MS

(100°C): m/z (%) = 244 (14) [M^+], 190 (22) [$M^+ - C_4H_6$], 122 (100) [$M^+/2$].

$C_{16}H_{20}O_2$ Ber. 244.1463 Gef. 244.1463 (MS)

(4 α ,8 α ,9 β ,9 α ,10 α ,10 α)-1,4,4a,5,8,8a,9,9a,10,10a-Decahydro-9,10-bis(hydroxymethyl)anthracen^{7a,b} (**11**): 0.98 g (4 mmol) Dialdehyd **10** in 30 ml Methanol wurden portionsweise mit 0.76 g (20 mmol) NaBH₄ versetzt. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, wie üblich aufgearbeitet und das Rohprodukt aus CHCl₃ umkristallisiert^{7b}. Ausb. 0.9 g (91%), Schmp. 178°C (Lit.^{7b}) keine Schmp.-Angabe. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3380 cm⁻¹ (OH). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.63 (d, $J \approx 2.5$ Hz; 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 4.16 (t, $J \approx 5$ Hz; 2H, 2 OH), 3.53 (dd, $J \approx 5/2$ Hz; 4H, 2 CH₂OH), 2.27–2.40 (m; 4H, 1-, 4-, 5-, 8-H), 1.40–1.60 (m; 8H, 1-, 4-, 4a-, 5-, 8-, 8a-, 9a-, 10a-H), 0.64–0.74 (m; 2H, 9-, 10-H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 126.08 (d; 4 C, C-2, -3, -6, -7), 56.34 (t; 2 C, 2 CH₂OH), 50.17 (d; 2 C, C-9, -10), 35.45 (d; 4 C, C-4a, -8a, -9a, -10a), 30.47 (t; 4 C, C-1, -4, -5, -8). — MS (100°C): m/z (%) = 248 (0.4) [M^+], 218 (30), 87 (50), 58 (100).

$C_{16}H_{24}O_2$ Ber. 248.1776 Gef. 248.1776 (MS)

(4 α ,8 α ,9 β ,9 α ,10 α ,10 α)-1,4,4a,5,8,8a,9,9a,10,10a-Decahydro-9,10-bis(mesyloxymethyl)anthracen^{7a,b} (**12**): Eine Lösung von 4.7 g (20 mmol) Diol **11** in 55 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ wurde unter Eiskühlung nacheinander tropfenweise mit 4.8 ml (60 mmol) Methansulfonchlorid und 20 ml wasserfreiem Pyridin versetzt, 48 h bei Raumtemp. gerührt und der Ansatz nach Gießen auf 500 ml Eiswasser, Ansäuern mit konz. HCl in üblicher Weise aufgearbeitet^{7b}. Die Umkristallisation erfolgte aus Essigsäure-ethylester. Ausb. 6.0 g (74%), Schmp. 206°C (Lit.^{7b}) 184–188°C). — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 1345 cm⁻¹ (OSO₂), 1185 (OSO₂). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.70 (d, $J \approx 3$ Hz; 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 4.39 (d, $J \approx 2$ Hz; 4H, 2 CH₂OMes), 3.02 (s; 6H, 2 CH₃), 2.34–2.47 (m; 4H, 1-, 4-, 5-, 8-H), 1.55–1.79 (m; 8H, 1-, 4-, 4a-, 5-, 8-, 8a-, 9a-, 10a-H), 1.14–1.23 (m; 2H, 9-, 10-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 125.45 (d; 4 C, C-2, -3, -6, -7), 65.93 (t; 2 C, 2 CH₂OMes), 48.10 (d; 2 C, C-9, -10), 37.14 (q; 2 C, 2 CH₃), 35.95 (d; 4 C, C-4a, -8a, -9a, -10a), 30.28 (t; 4 C, C-1, -4, -5, -8). — MS (215°C): m/z (%) = 308 (20) [$M^+ - CH_3SO_3H$], 212 (100) [$M^+ - 2 \times CH_3SO_3H$], 158 (50), 143 (50), 105 (90), 91 (88), 79 (92).

$C_{17}H_{24}O_3S$ [$M^+ - CH_3SO_3H$] Ber. 308.1446 Gef. 308.1446 (MS)

(4 α ,8 α ,9 β ,9 α ,10 α ,10 α)-9,10-Bis(cyanmethyl)-1,4,4a,5,8,8a,9,9a,10,10a-decahydroanthracen^{7a,b} (**13**): Eine Suspension aus 6.07 g (15 mmol) Dimesyloxy-Verbindung **12**, 2.2 g (45 mmol) NaCN und 50 ml wasserfreiem DMF wurde 24 h bei 60°C gerührt, auf ca. 300 ml Eiswasser gegossen und dreimal mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten CHCl₃-Extrakte wurden nach Waschen mit H₂O, ges. NaHCO₃- und ges. NaCl-Lösung mit MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und das Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert^{7b}. Ausb. 3.75 g (94%), Schmp. 244°C (Lit.^{7b}) > 300°C). — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2250 cm⁻¹ (C \equiv N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.70 (d, $J \approx 3$ Hz; 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 2.61 (d, $J \approx 4$ Hz; 4H, 2 CH₂CN), 2.27–2.40 (m; 4H, 1-, 4-, 5-, 8-H), 1.52–1.75 (m; 8H, 1-, 4-, 4a-, 5-, 8-, 8a-, 9a-, 10a-H), 1.22–1.32 (m; 2H, 9-, 10-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 125.29 (d; 4 C, C-2, -3, -6, -7), 117.53 (s; 2 C, 2 C \equiv N), 44.98 (d; 2 C, C-9, -10), 38.34 (d; 4 C, C-4a, -8a, -9a, -10a), 30.58 (t; 4 C, C-1, -4, -5, -8), 17.07 (t; 2 C, 2 CH₂CN). — MS (145°C): m/z (%) = 266 (100) [M^+], 226 (60) [$M^+ - CH_2CN$], 185 (60), 91 (78).

$C_{18}H_{22}N_2$ Ber. 266.1783 Gef. 266.1783 (MS)

(4 α ,8 α ,9 β ,9 α ,10 α ,10 α)-9,10-Bis(carboxymethyl)-1,4,4a,5,8,8a,9,9a,10,10a-decahydroanthracen^{7a,b} (**14**): 2.0 g (7.5 mmol) des Dinitrils **13** wurden mit 1.25 g KOH-Pulver in 30 ml 1,2-Ethandiol

24 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf ca. 100 ml Eiswasser gegossen und die Mischung mit ca. 50 ml 2 N HCl angesäuert. Das abfiltrierte kristalline Rohprodukt wurde durch zweimalige Umkristallisation aus Methanol gereinigt^{7b}. Ausb. 1.88 g (82%), Schmp. 260–262°C (Lit.^{7b}) keine Schmp.-Angabe. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 1700 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 11.83–11.89 (m; 2H, 2 CO₂H), 5.62 (d, $J \approx 2.5$ Hz; 4H, 2-, 3-, 6-, 7-H), 2.32 (d, $J \approx 4$ Hz; 4H, 2 CH₂CO₂H), 2.22–2.39 (m; 4H, 1-, 4-, 5-, 8-H), 1.15–1.39 bzw. 1.47–1.64 (2 m; 10H, 1-, 4-, 4a-, 5-, 8-, 8a-, 9-, 9a-, 10-, 10a-H, ohne Zuordnung). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 174.08 (s; 2 C, 2 CO₂H), 125.88 (d; 4 C, C-2, -3, -6, -7), 45.11 (d; 2 C, C-9, -10), 39.80 (d; 4 C, C-4a, -8a, -9a, -10a), 33.53 (t; 2 C, 2 CH₂CO₂H), 30.57 (t; 4 C, C-1, -4, -5, -8). — MS (200°C): m/z (%) = 304 (1.4) [M^+], 286 (4.5) [$M^+ - H_2O$], 244 (14) [$M^+ - CH_3CO_2H$], 184 (50) [$M^+ - 2 \times CH_3CO_2H$], 91 (100).

$C_{18}H_{24}O_4$ Ber. 304.1674 Gef. 304.1675 (MS)

(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-Hexakis(carboxymethyl)cyclohexan^{7a,b} (**15**): Durch eine Suspension aus 0.3 g (1 mmol) Dicarbonsäure **14** in 50 ml wasserfreiem Methanol wurde bei –78°C solange Ozon (Stromvolumen 3 g/h) geleitet, bis die Lösung klar und blau war. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert, der ölige Rückstand mit 15 ml Ameisensäure (90proz.) und 7.5 ml 30proz. H₂O₂ versetzt und 15 h unter Rückfluß erhitzt^{7b}. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der kristalline Rückstand aus Methanol umkristallisiert, Ausb. 0.34 g (79%), Schmp. s. Tab. 1 (Lit.^{7b}) keine Schmp.-Angabe. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1710 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 11.49–11.73 (m; 6H, 6 CO₂H), 2.50 (s_{br}; 12H, 6 CH₂), 1.91 (s_{br}; 6H, Ring-H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 173.87 (s; 6 C, 6 CO₂H), 40.86 (d; 6 C, Ring-C), 35.20 (t; 6 C, 6 CH₂). — MS (330°C): m/z (%) = 293 (94), 248 (100), 189 (100), 60 (63) [CH₃CO₂H⁺].

$C_{18}H_{20}O_{11}$ [$M^+ - OH$] Ber. 415.1240 Gef. 415.1240 (MS)

(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-Hexakis(ethoxycarbonyl)methylcyclohexan (**16a**): Die Veresterung von 0.15 g (0.35 mmol) der Hexacarbonsäure **15** erfolgte in 10 ml wasserfreiem Ethanol in Gegenwart von 0.2 ml 98proz. H₂SO₄ während 24 h unter Rückfluß. Nach üblicher Aufarbeitung des in Diethylether aufgenommenen Abdampfrückstands erfolgte die Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie mit Pctroether/Essigsäure-ethylester (3:1) und zweimaliges Umkristallisieren des Rohproduktes aus Ethanol. Ausb. 0.15 g (71%), Schmp. s. Tab. 1. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 1730 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.10 (q, $J \approx 7$ Hz; 12H, 6 CH₂O), 2.56 (s_{br}; 12H, 6 Ring-CH₂), 1.91 (s_{br}; 6H, Ring-H), 1.27 (t, $J \approx 7$ Hz; 18H, 6 CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 172.46 (s; 6 C, 6 CO), 60.27 (t; 6 C, 6 CH₂O), 41.51^{7c} (d; 6 C, Ring-C), 35.74 (t; 6 C, 6 Ring-CH₂), 14.12 (q; 6 C, 6 CH₃). — MS (50°C): m/z (%) = 513 (10) [$M^+ - C_4H_7O_2$], 467 (54), 421 (70), 375 (100), 205 (76).

$C_{30}H_{48}O_{12}$ (600.7) Ber. C 59.98 H 8.05 Gef. C 60.00 H 8.13

(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-Hexakis(butoxycarbonyl)methylcyclohexan (**16b**): Die Veresterung von 0.65 g (1.5 mmol) Hexacarbonsäure **15** mit 23 ml Butanol erfolgte wie bei **16a** beschrieben. Die Reinigung des nach üblicher Aufarbeitung erhaltenen Rohproduktes erfolgte durch zweimalige Säulenchromatographie mit Heptan/Essigsäure-ethylester (6:1). Ausb. 0.73 g (63%), Schmp. s. Tab. 1. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 1725 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.04 (t, $J \approx 7$ Hz; 12H, 6 CH₂O), 2.56 (s_{br}; 12H, 6 Ring-CH₂), 1.91 (s_{br}; 6H, Ring-H), 1.54–1.63 (m; 12H, 6 β -CH₂), 1.30–1.42 (m; 12H, 6 γ -CH₂), 0.93 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 18H, 6 CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 172.56 (s; 6 C, 6 CO), 64.26 (t; 6 C, 6 CH₂O), 41.70^{7d} (d; 6 C, Ring-C), 35.78 (t; 6 C, 6 Ring-CH₂), 30.59 bzw. 19.14 (2 t; je 6 C, 6 β -CH₂

und 6 γ -CH₂, 13.67 (q; 6 C, 6 CH₃). — MS (30°C): m/z (%) = 768 ($\ll 1$) [M⁺], 695 (10) [M⁺ - C₄H₈O], 579 (70), 505 (78), 431 (100).

C₄₂H₇₂O₁₂ (769.0) Ber. C 65.60 H 9.44 Gef. C 66.08 H 9.38

(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-Hexakis(2-hydroxyethyl)cyclohexan (17): Zu einer Suspension aus 0.56 g (15 mmol) LiAlH₄ in 150 ml wasserfreiem Diethylether wurde unter Rühren eine Lösung von 2.1 g (3.5 mmol) Hexaethylester **16a** in 50 ml wasserfreiem Diethylether getropft und die Reaktionsmischung 2 h bei 60°C gerührt. Man hydrolysierte mit 1 ml H₂O und extrahierte den festen Rückstand 24 h mit *tert*-Butylalkohol. Nach Umkristallisieren des Rohproduktes aus Ethanol Ausb. 0.94 g (77%), Schmp. s. Tab. 1. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3260 cm⁻¹ (OH). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.33 (t, J \approx 5 Hz; 6H, 6 OH), 3.36 (dt, J \approx 5/7 Hz; 12H, 6 CH₂OH), 1.56 (t, J \approx 7 Hz; 12H, 6 Ring-CH₂), 1.04 (s_{br}; 6H, Ring-H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 58.12 (t; 6 C, 6 CH₂OH), 39.33 (d; 6 C, Ring-C), 34.71 (t; 6 C, 6 Ring-CH₂). — MS (200°C): m/z (%) = 348 ($\ll 1$) [M⁺], 303 (6) [M⁺ - C₂H₅O], 203 (60), 81 (80), 55 (100).

C₁₈H₃₆O₆ (348.5) Ber. C 62.04 H 10.41 Gef. C 61.98 H 10.61

(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-Hexakis[2-(tosyloxy)ethyl]cyclohexan (18a): 1.74 g (5 mmol) Hexaol **17** in 70 ml wasserfreiem Pyridin wurden unter Luftausschluss bei 0°C mit 11.7 g (60 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid versetzt und 72 h bei 0°C stehengelassen. Nach Gießen auf ca. 200 ml Eiswasser und Ansäuern mit konz. HCl wurde dreimal mit CHCl₃ extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung erfolgte die Reinigung des Rohproduktes durch Flash-Säulenchromatographie mit Petrolether/Essigsäure-ethylester (1:1) und zweimalige Umkristallisation aus Essigsäure-ethylester. Ausb. 1.15 g (18%), Schmp. s. Tab. 1. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 1380 cm⁻¹ (OSO₂), 1190 (OSO₂). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.77 (d, J \approx 8 Hz; 12H, AA'BB'-System), 7.37 (d, J \approx 8 Hz; 12H, AA'BB'-System), 3.87 (t, J \approx 7 Hz; 12H, 6 CH₂OTos), 2.44 (s; 18H, 6 CH₃), 1.53–1.62 (m; 12H, 6 Ring-CH₂), 1.11 (s_{br}; 6H, Cyclohexanring-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 145.13, 132.68, 130.07 bzw. 127.82 (s, s, d bzw. d; insgesamt 36 arom. C), 67.29 (t; 6 C, 6 CH₂OTos), 38.21 (d; 6 C, Cyclohexanring-C), 30.94 (t; 6 C, 6 Ring-CH₂), 21.61 (q; 6 C, 6 CH₃). — MS [VG ZAB 3F (direkte chemische Ionisation/DCl)]: m/z (%) = 414 (20), 278 (30), 260 (75), 242 (100).

C₆₀H₇₂O₁₈S₆ (1273.6) Ber. C 56.58 H 5.70 Gef. C 56.00 H 5.78

(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-Hexakis[2-(butanoyloxy)ethyl]cyclohexan (18b): Eine Lösung aus 0.35 g (1 mmol) Hexaol **17** und 12 ml Trifluoressigsäure wurde mit 0.75 ml (7.5 mmol) Butanoylchlorid versetzt und 72 h bei Raumtemp. gerührt. Man verdünnte mit 200 ml Essigsäure-ethylester und arbeitete wie üblich auf. Die Reinigung geschah jeweils durch zweimalige Flash-Säulenchromatographie mit Petrolether/Essigsäure-ethylester (5:1) und Umkristallisation aus CH₃OH/H₂O (2:1). Ausb. 0.30 g (39%), Schmp. s. Tab. 1. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 1730 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.06 (t, J \approx 7.5 Hz; 12H, 6 CH₂O), 2.27 (t, J \approx 7.5 Hz; 12H, 6 α -CH₂), 1.87 (t, J \approx 7.5 Hz; 12H, 6 Ring-CH₂), 1.64 (tq, J \approx 7.5/7.5 Hz; 12H, 6 β -CH₂), 1.36 (s_{br}; 6H, Ring-H), 0.94 (t, J \approx 7.5 Hz; 18H, 6 CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 173.63 (s; 6 C, 6 CO), 60.83 (t; 6 C, 6 CH₂O), 39.07 (d; 6 C, Ring-C), 36.13 bzw. 18.37 (2 t; je 6 C, 6 α -CH₂ und 6 β -CH₂), 29.02 (t; 6 C, 6 Ring-CH₂), 13.66 (q; 6 C, 6 CH₃). — MS (50°C): m/z (%) = 768 ($\ll 1$) [M⁺], 504 (3) [M⁺ - 3 \times C₄H₈O₂], 416 (7) [M⁺ - 4 \times C₄H₈O₂], 71 (100) [C₄H₇O⁺].

C₄₂H₇₂O₁₂ (769.0) Ber. C 65.60 H 9.44 Gef. C 66.27 H 9.53

(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-Hexakis[2-[4-(heptyloxy)benzoyloxy]ethyl]cyclohexan (18c): 0.07 g (0.2 mmol) Hexaol **17** wurden in 5 ml wasserfreiem Pyridin vorgelegt, unter Eiskühlung mit 0.7 g (3 mmol) 4-(Heptyloxy)benzoylchlorid versetzt und die Reaktionsmischung 3 h bei 60°C gerührt, auf ca. 100 ml Eiswasser gegossen,

mit konz. HCl angesäuert und dreimal mit CHCl₃ extrahiert. Übliche Aufarbeitung bis zur Trockne lieferte nach Flash-Säulenchromatographie mit Petrolether/Essigsäure-ethylester (7:1) und zweimaliger Umkristallisation aus Methanol sauberes **18c**. Ausb. 0.20 g (61%), Schmp. s. Tab. 1. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 1710 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.94 (d, J \approx 9 Hz; 12H, AA'BB'-System), 6.89 (d, J \approx 9 Hz; 12H, AA'BB'-System), 4.35, 3.95 bzw. 2.15 (3 t, J \approx 7, 6.5 bzw. 7 Hz; 36H, 6 CH₂OCO, 6 α -CH₂ und 6 Ring-CH₂, ohne Zuordnung) 1.77 (tt, J \approx 6.5/7 Hz; 12H, 6 β -CH₂), 1.68 (s_{br}; 6H, Cyclohexanring-H), 1.23–1.47 (m; 48H, 6 γ -CH₂, 6 δ -CH₂, 6 ϵ -CH₂ und 6 ζ -CH₂), 0.89 (t, J \approx 7 Hz; 18H; 6 CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 166.34 (s; 6 C, 6 CO), 162.97, 131.55, 122.25 bzw. 114.10 (s, d, s bzw. d; insgesamt 36 arom. C), 68.15 bzw. 61.23 (2 t; 12 C, 6 α -CH₂ und 6 CH₂OCO), 39.28 (d; 6 C, Cyclohexanring-C), 31.76, 29.12, 29.05, 28.72, 25.94 bzw. 22.60 (6 t; je 6 C, 6 β -CH₂, 6 γ -CH₂, 6 δ -CH₂, 6 ϵ -CH₂, 6 ζ -CH₂ und 6 Ring-CH₂, ohne Zuordnung), 14.09 (q; 6 C, 6 CH₃). — MS [VG ZAB 3F (direkte chemische Ionisation/DCl)]: m/z (%) = 1658 (80) [M⁺ + 1], 1425 (100), 1205 (55), 474 (100), 337 (100).

C₁₀₂H₁₄₄O₁₈ (1658.3) Ber. C 73.88 H 8.75 Gef. C 73.98 H 8.98

(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-Hexahexylcyclohexan (19): Eine Suspension aus 0.57 g (3 mmol) CuI in 5 ml wasserfreiem Diethylether wurde bei -30°C unter Argon tropfenweise mit 2.5 ml (6 mmol) BuLi (2.5 M Lösung in Hexan) versetzt und 1 h bei -30°C gerührt. Diese Lithium-dibutylcuprat-Lösung gab man zu einer Lösung von 0.19 g (0.15 mmol) Hexatosylat **18a** in 15 ml wasserfreiem Diethylether¹¹⁾ und rührte noch 6 h bei -20°C. Nach Zugabe von 10 ml ges. NH₄Cl-Lösung trennte man die organische Phase ab und arbeitete wie üblich bis zur Trockne auf. Das Rohprodukt wurde bei 260°C/0.4 Torr im Kugelrohr destilliert und weiter durch Flash-Säulenchromatographie mit Heptan und zweimalige Umkristallisation aus Essigsäure-methylester gereinigt. Ausb. 20 mg (23%), Schmp. s. Tab. 1. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.08–1.38 (m; 60H, 6 α -CH₂, 6 β -CH₂, 6 γ -CH₂, 6 δ -CH₂ und 6 ϵ -CH₂), 1.19 (s_{br}; 6 Ring-H), 0.90 (t, J \approx 7 Hz; 18H, 6 CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): 7 Signale bei δ = 39.56 (d; 6 C, Ring-C), 31.94, 30.42, 28.80, 23.28, 22.80 (5 t; je 6 C, 6 α -CH₂, 6 β -CH₂, 6 γ -CH₂, 6 δ -CH₂ und 6 ϵ -CH₂, ohne Zuordnung) bzw. 14.13 (q; 6 C, 6 CH₃). — MS (150°C): m/z (%) = 588 ($\ll 1$) [M⁺], 503 (12) [M⁺ - C₆H₁₃], 418 (5) [M⁺ - 2 \times C₆H₁₃], 293 (30), 111 (60), 57 (100).

C₄₂H₈₄ (589.1) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.74 H 14.47

CAS-Registry-Nummern

1: 88269-10-7 / 2: 126485-02-7 / 3: 106-51-4 / 7: 56234-60-7 / 8: 56180-70-2 / 9: 56234-61-8 / 10: 56195-08-5 / 11: 56180-69-9 / 12: 135225-02-4 / 13: 56180-72-4 / 14: 56180-73-5 / 15: 56180-74-6 / 16a: 135191-18-3 / 16b: 135191-21-8 / 17: 135191-19-4 / 18a: 135191-20-7 / 18b: 135191-22-9 / 18c: 135191-23-0 / 19: 135191-17-2

¹¹⁾ 67. Mitteilung über Untersuchungen zu flüssigkristallinen Verbindungen; 66. Mitteilung: A. Kraus, U. Schumann, G. Kraus, K. Praefcke, *J. Chromatogr.*, zum Druck eingereicht. — Teile der in dieser Mitteilung vorgestellten Ergebnisse wurden als Beiträge 22 und DO51 auf der 18. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, 15.–17. März 1989, in Freiburg i. Br., Germany, bzw. auf dem VXth International Carbohydrate Symposium, Yokohama, Japan, 12.–17. August 1990, vorgestellt.

²⁾ T. Posternack, *Les Cyclitols*, Hermann, Paris 1962.

³⁾ B. Kohne, K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 866.

^{4a)} B. Kohne, K. Praefcke, *Angew. Chem.* **96** (1984) 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 82. — ^{4b)} B. Kohne, K. Praefcke, *Chem.-Ztg.* **109** (1985) 121. — ^{4c)} B. Kohne, K. Praefcke, J. Billard, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1036. — ^{4d)} H. W. Neuling, H. Stegemeyer, K. Praefcke, B. Kohne, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 631.

- ⁵⁾ C. Destrade, M. C. Mondon, J. Malthête, *J. Phys.* **40** (1974) C3–17.
- ⁶⁾ K. Praefcke, B. Kohne, W. Stephan, P. Marquardt, *Chimia* **43** (1989) 380.
- ⁷⁾ ^{7a)} R. K. Hill, D. W. Ladner, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 989; weitere Mitteilungen liegen nicht vor. — Hierin sind weder Schmelzpunkte angegeben noch sind Daten von nur vereinzelt ausgeführten elementaranalytischen und spektroskopischen Messungen zitiert aus ^{7b)} D. W. Ladner, *Ph. D. Thesis*, University of Georgia, U.S.A., 1974. — ^{7c)} In dem **16a** und **b** entsprechenden Hexamethylester (s. die zwei Arbeiten ^{7a,b)} dieser Autoren) ist das analoge Signal bei $\delta_c = 42.0$ mit der Ring-CH₂-Resonanz vertauscht worden; es sollte daher dort lauten: „42.0 (methine) and 35.8 (methylene)“.
- ⁸⁾ K. Alder, G. Stein, *Liebigs Ann. Chem.* **501** (1933) 247.
- ⁹⁾ E. J. Corey, M. Chaykorsky, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 1353.
- ¹⁰⁾ Y. S. Cheng, W. L. Liu, S. Chen, *Synthesis* **1980**, 223.
- ¹¹⁾ C. R. Johnson, G. A. Dutra, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 7777.
- ¹²⁾ Beispiele thermomesomorpher, gesättigter, calamitischer Kohlenwasserstoffe: ^{12a)} H. Schubert, H. Dehne, *Z. Chem.* **12** (1972) 241. — ^{12b)} K. Praefcke, D. Schmidt, G. Heppke, *Chem.-Ztg.* **104** (1980) 268. — ^{12c)} V. Reiffenrath, F. Schneider, *Z. Naturforsch., Teil A*, **36** (1981) 1006.
- ¹³⁾ K. Praefcke, B. Kohne, P. Psaras, J. Hempel, *J. Carbohydr. Chem.* (1991), im Druck.
- ¹⁴⁾ B. Kohne, K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 522. — 1,4,5,8,9,12-Hexaazatriphenylen \equiv Dipyrazino[2,3-f:2',3'-h]-chinoxalin.
- ¹⁵⁾ K. Praefcke, B. Kohne, K. Gutbier, N. Johnen, D. Singer, *Liq. Cryst.* **5** (1989) 233, mit Verweisen auf Referenzen anderer Arbeitsgruppen.
- ¹⁶⁾ J. F. van der Pol, E. Neeleman, J. W. Zwikker, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **107** (1988) 615; K. Ohta, L. Jacquemin, C. Sirlin, L. Bosio, J. Simon, *New. J. Chem.* **12** (1988) 751.
- ¹⁷⁾ G. W. Gray, *J. Phys. (Paris) Coll. C1*, **36** (1975) C1-337.
- ¹⁸⁾ B. Kohne, K. Praefcke, W. Stephan, P. Nürnberg, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 981.
- ¹⁹⁾ S. S. Berman, V. A. Zakharenko, A. A. Pertow, *Neftekhimiya* **9** (1969) 500 [*Chem. Abstr.* **72** (1970) 11909r].
- ²⁰⁾ A. Immirzi, E. Torti, *Atti. Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **44** (1968) 98 [*Chem. Abstr.* **69** (1968) 90996f].
- ²¹⁾ M. Farina, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 2097; M. Farina, G. Audisio, *ibid.* **1967**, 1285; M. Farina, M. Grassi, G. Di Silvestro, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5100.
- ²²⁾ M. Farina in *Inclusion compounds* (J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol, Hrsg.), Bd. 2, S. 69, Academic Press, London 1984.
- ²³⁾ Z. Goren, S. E. Biali, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 893.

[193/91]