

Flüssigkristalline Verbindungen, 79^[1a]Amphiphile und mesogene Kohlenhydrate, V^[1b]**Amphiphile Fluorglucose- und Fluorscyllitol-Derivate**Ralf Miethchen*^a, Heiko Prade^a, Jens Holz^a, Klaus Praefcke*^b und Dirk Blunk^bUniversität Rostock, Lehrstuhl für Organische Chemie II^a,
Buchbinderstraße 9, D-18051 RostockTechnische Universität Berlin, Institut für Organische Chemie^b,
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Eingegangen am 4. März 1993

Key Words: Amphiphiles / Carbohydrates / Fluoro-D-glucoses / Fluoro Sugars / Liquid crystals / Mesogens / Scyllitol derivatives**Liquid Crystalline Compounds, 79^[1a]. – Amphiphilic and Mesogenic Carbohydrates, V^[1b]. – Amphiphilic Fluoroglucose and Fluoroscylitol Derivatives**

In order to look at the influence of the OH-F substitution in the cyclic, hydrophilic section (head group) of amphiphilic sugars and of scyllitol derivatives on their liquid crystalline properties for the first time, we synthesized various differently structured fluoro-D-glucose derivatives [2-O-decyl- α -D-glucopyranosyl fluoride (4), 4-O-tetradecyl- α -D-glucopyranosyl fluoride (5), 6-O-hexadecyl- α -D-glucopyranosyl fluoride (6), 6-deoxy-6-fluoro-2,3-di-O-hexadecyl-D-glucopyranose (9), 2-deoxy-2-fluoro-4,6-O-alkyliden-D-glucopyranosen (11 a–d), 3-deoxy-3-fluoro-5,6-di-O-tetradecyl-D-glucofuranose (15)] as

well as the 2-deoxy-2-fluoro-2,3,4,5,6-tetra-O-hexyl-scyllo-inositol (19). Substitution of an OH group for a fluorine atom in amphiphilic derivatives destabilizes the thermotropic mesophase as it was to be expected so that either no or only narrow-range mesophases result. Both thermotropic and lyotropic liquid crystal phases occur in the series of 2-deoxy-2-fluoro-D-glucopyranose acetals 11 which are discussed in detail and which are compared with the analogous 2-hydroxy derivatives 12. Only 11 c–d are thermotropic fluoro mesogens.

Seit Beginn der achtziger Jahre sind sowohl amphiphile Kohlenhydrate als auch Cyclitolether und -ester zunehmend bearbeitete Gruppen thermotroper Mesogene^[2–10]. Ihre flüssigkristallinen Eigenschaften werden insbesondere durch zwei Faktoren beeinflusst:

1) durch die Effektivität der intermolekularen H-Brückenbindungen (abhängig von regio- und stereospezifischen Gegebenheiten im jeweiligen Kohlenhydrat-Baustein und von der Verknüpfungssposition mit dem lipophilen Segment);

2) durch die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den lipophilen Ketten als Funktion der Zahl ihrer Kettenglieder.

Jeffrey^[11] faßte kürzlich die wichtigsten Erkenntnisse über H-Brückenbindungen in Kohlenhydrat-Kristallen zusammen. Danach sind Donor-Akzeptor-Bindungslängen kürzer, wenn die beteiligten funktionellen Gruppen sowohl Donor als auch Akzeptor sein können, jedoch länger und damit schwächer, wenn ein Partner nur Akzeptoreigenschaften aufweist. Beim Aufbau von ausgedehnten H-Brückensystemen (Ketten, Schichten oder Netzwerken) wird ein synergistischer Effekt beobachtet. Der Energiegewinn über alle H-Brückenbindungen ist signifikant größer als die Summe der Energien der Einzelbindungen. Daraus könnten sich für das flüssigkristalline Verhalten von Kohlenhydrat-Amphiphilen insofern Alternativen ergeben, als abnehmende H-Brückeneffektivitäten eines Kohlenhydrat-Bausteins (z. B. bei Regioisomeren^[9a] oder nach Austausch einer OH-Gruppe gegen eine ausschließlich als Akzeptor wirkende Gruppe) und zunehmende lipophile Wechselwirkungen bei Alkyl-Kettenverlängerung gegenläufige Einflüsse darstellen. Die sich daraus ergebende Alternative besteht darin, daß am Schmelzpunkt entweder zuerst die attraktiven Wechselwirkungen des H-

Brückensystems oder die der lipophilen Ketten überwunden werden; am Klärpunkt werden schließlich auch die jeweils stärkeren Wechselwirkungen thermisch überkompensiert.

Bei wenigen Ausnahmen bilden die meisten Kohlenhydrat- und Cyclitol-Mesogene bekanntlich supramolekulare Strukturen mit *smektischen* Eigenschaften; darin tragen die amphiphilen Bausteine nur *einen* langkettigen lipophilen Rest an der hydrophilen Kopfgruppe. *Columnare* Phasen können auftreten, wenn mehr als eine lipophile Kette mit dem Multiol-Baustein verknüpft ist. Besonders vorteilhaft scheint dabei deren geminale oder auch vicinale Anordnung zu sein (vgl. z. B. Lit.^[1a,4c–f,9b]). In einer unserer Arbeitsgruppen^[4] ist nachgewiesen worden, daß Kohlenhydrat-Mesogene nicht zwingend eine scheibenförmige Molekülstruktur aufweisen müssen, um *columnare* Mesophasen aufzubauen. Vielmehr können sich mehrere (z. B. tripodale) Multiole, zu H-Brücken-assoziierten Aggregaten zusammenlagern und Säulenstrukturen bilden. Kürzlich ist gezeigt worden^[7b], daß *columnare* Phasen bei Kohlenhydrat-Derivaten auch auf andere Art und Weise zustande kommen können.

Fluorierte Naturstoff-Analoga finden wegen ihrer vielseitigen biochemischen Effekte zunehmendes Interesse (vgl. z. B. Lit.^[12]). Die etwas höhere Elektronegativität von F (4 gegenüber 3.5 von O) beeinflusst die Elektronendichte im Molekül lokal, was sich bei Kohlenhydraten z. B. auf die Basizitäten und Aciditäten von Nachbargruppen und damit auf intra- und intermolekulare H-Brücken auswirken kann. Die vergleichbare Größe der Substituenten (F 2.74 Å, O 2.83 Å) und ähnliche Bindungslängen (C–F 1.39 Å, C–O 1.43 Å) bieten hinreichende Voraussetzungen dafür, daß ein kovalent

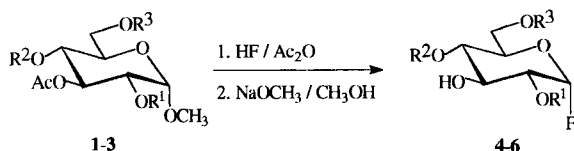
gebundenes Fluor-Atom als, wenn auch nur schwacher^[13], H-Brückenakzeptor fungieren kann. Die Existenz einer C–F···H–O-Brücke wurde u. a. im kristallinen 2-Desoxy-2-fluor- β -D-mannopyranosylfluorid^[14] nachgewiesen.

Vergleichende Untersuchungen^[14] über die veränderten H-Brücken-Affinitäten von Desoxy- bzw. Desoxy-fluor-Derivaten der D-Glucose gegenüber Glycogen-Phosphorylase haben bestätigt, daß ein C-gebundenes Fluor-Atom in einem D-Glucose-Baustein durchaus H-Brückenakzeptor-Eigenschaften aufweist. Signifikante Unterschiede in den Enzym-Affinitäten werden nicht beobachtet, wenn die gegen F ausgetauschte OH-Gruppe zuvor ausschließlich eine H-Brücken-Akzeptorfunktion hatte; deutliche Unterschiede werden jedoch gefunden, wenn die ausgetauschte Hydroxy-Gruppe als H-Donator fungiert.

Diskussion der Ergebnisse

Flüssigkristalline Eigenschaften von Fluor-haltigen Kohlenhydrat- oder Cyclitol-Amphiphilen sind bisher nicht bekannt. Unter Bezug auf die einführenden Bemerkungen konnten wir davon ausgehen, daß der Austausch einer OH-Gruppe in amphiphilen Mesogenen gegen ein Fluor-Atom zu einer Destabilisierung der entsprechenden thermotropen Mesophase führen würde, wodurch die Thermomesomorphie des Amphiphils möglicherweise ganz verloren geht, zumindest aber ein schmalerer thermotrop-flüssigkristalliner Bereich resultiert. Beobachtungen an den thermolabilen 3-*O*-Alkyl-D-glucopyranosylfluoriden folgend^[15] haben wir zunächst geprüft, ob Glycosylfluoride als Mesogene in Frage kommen^[9b]. Dabei hat sich jedoch herausgestellt, daß weder die nach Schema 1 dargestellten monosubstituierten Modellverbindungen 2-*O*-Decyl- (4), 4-*O*-Tetradecyl- (5) und 6-*O*-Hexadecyl- α -D-glucopyranosylfluorid (6)^[16] noch die mehrfach alkylierten Vertreter wie 2,3-Di-*O*-hexadecyl-, 4,6-Di-*O*-octyl- und 3,4,6-Tri-*O*-octyl- α -D-glucopyranosylfluorid flüssigkristalline Eigenschaften besitzen^[9b].

Schema 1



	R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³
1	C ₁₀ H ₂₁	Ac	Ac	4	C ₁₀ H ₂₁	OH	OH
2	C ₁₄ H ₂₉	Ac	Ac	5	C ₁₄ H ₂₉	OH	OH
3	C ₁₆ H ₃₃	Ac	Ac	6	C ₁₆ H ₃₃	OH	OH

Wir haben nun als weitere Beispiele sechs neue amphiphile 2-Desoxy-2-fluor- und 3-Desoxy-3-fluor-D-glucose-Derivate sowie den Fluorscyllitolether **19** in die Flüssigkristall-Untersuchungen einbezogen. Die Synthesen dieser Fluor-haltigen Amphiphile **9**, **11 a–d**, **15** und **19** sind in den Schemata 2–5 zusammengefaßt. Abgesehen von **11c** und **d** ist keines dieser Fluor-haltigen Kohlenhydrat-Derivate *ther-*

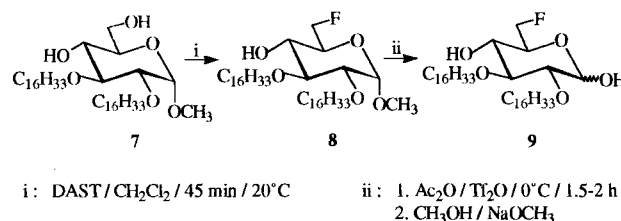
momesomorph. Die Gründe dafür können unterschiedlich sein:

- 1) Ausfall eines ursprünglichen H-Brückendonators (Schwächung der synergistischen H-Brückeneffekte) in Verbindung mit vergleichsweise schwächeren H-Brücken von O–H zu F–C,
- 2) das Vorliegen einer zu großen Störstelle im Molekül,
- 3) konkurrierende intramolekulare H-Brücken zum Fluor-Atom.

Eine unterschiedliche, für attraktive intermolekulare Wechselwirkungen innerhalb spuramolekularer Strukturen mehr oder weniger günstige, räumliche Anordnung der lipophilen Ketten und OH-Regionen ergibt sich erwartungsgemäß bei regiovariabler Verknüpfung der lipophilen Kette mit dem Kohlenhydrat-Baustein^[9a]. In Erweiterung des obigen Punktes 1) sollte der Austausch einer OH-Gruppe gegen das etwas kleinere Fluor-Atom zusätzlich dadurch destabilisierend auf thermotrope Mesophasen wirken, daß sich der räumliche Abstand für die Ausbildung von H-Brücken vergrößert. Einem durch F hervorgerufenen „H-Brücken-Defekt“ könnte ggf. durch den Einbau von H₂O entgegen gewirkt werden (lyotrope Systeme).

Aus dem Vergleich des thermischen Verhaltens von 4,6-Di-*O*-octyl- α -D-glucopyranosylfluorid und 2,3-Di-*O*-hexadecyl- α -D-glucopyranosylfluorid, die beide in isotropen Phasen schmelzen^[9b], läßt sich ableiten, daß die fehlende Thermomesomorphie bei Glycosylfluoriden nicht durch eine konkurrierende intramolekulare H-Brücke verursacht wird. Von diesen beiden Verbindungen könnte nämlich nur das Octyl-Derivat eine intramolekulare H-Brücke zum Fluor-Atom ausbilden. Wahrscheinlicher ist, daß das Fehlen des wirksamen H-Brückendonator-Beitrags der glycosidischen OH-Gruppe zur Destabilisierung der Mesophase führt (vgl. auch Lit.^[11,16]). Außerdem bilden die beiden benachbarten H-Brücken-Akzeptorfunktionen (Ring-O-Atom, F-Atom) schon eine zu große Störstelle im Molekül, was übrigens auch für amphiphile Methylglycoside (Ring-O-Atom/MeO-Gruppe) gilt. Wir fanden, daß alle von uns untersuchten thermotrop flüssigkristallinen Monosaccharid-Derivate ihre flüssig-kristallinen Eigenschaften verlieren, wenn man sie in ihre Methylglycoside überführt^[9b,16]. Um die Störstellenthese zusätzlich zu stützen, wurde auch das thermische Verhalten der mesogenen 2,3-Di-*O*-hexadecyl-D-glucopyranose^[9b] mit dem der 6-Desoxy-6-fluor-2,3-di-*O*-hexadecyl-D-glucopyranose (**9**) verglichen.

Schema 2

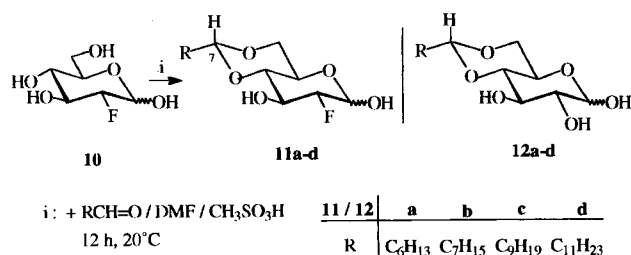


Geht man von der Symmetrie der lipophilen und hydrophilen Regionen in der 2,3-Di-*O*-hexadecyl-D-glucopyra-

nose aus, so darf man vermuten, daß die relativ bewegliche primäre OH-Funktion in 6-Position für die H-Brücken-Stabilisierung supramolekularer Strukturen eine ähnliche Bedeutung hat wie die glycosidische OH-Gruppe. Durch ihren Austausch gegen F würde auch hier die Störstelle im Molekül erheblich vergrößert werden, so daß synergistische Stabilisierungseffekte reduziert oder unterdrückt werden. Die thermischen Untersuchungen bestätigen die oben genannte These; 6-Desoxy-6-fluor-2,3-di-*O*-hexadecyl-D-glucopyranose (**9**) ist nicht thermotrop flüssigkristallin.

Es war nun zu klären, ob ein Fluor-haltiges D-Glucose-Derivat thermomesogene Eigenschaften aufweist, wenn es als 1,2- oder, wie in **11** gegeben, als 1,3-Diol vorliegt, die 6-Position jedoch eine lange Alkyl-Gruppe trägt. Qualitative Modellbetrachtungen zeigen, daß alle drei OH-Gruppen in den (*trans*-Decalin-analogen) 4,6-*O*-Alkyliden-D-glucopyranosen eine wichtige Rolle für die H-Brückenstabilisierung innerhalb supramolekularer Strukturen spielen. Diese günstige Konstellation dürfte in Verbindung mit der strukturbedingten Versteifung der Moleküle die Ursache für die Ausbildung relativ breiter thermotroper Mesophasen bei den 4,6-*O*-Alkyliden-D-glucopyranosen **12a–d**^[10] sein. Ein Austausch der OH-Gruppe in 2-Position gegen F, wie in **11a–d**, führt zu einem Defekt in der H-Brückensequenz, der durch den Einbau von H₂O (Lyotropie) in supramolekulare Strukturen überbrückt werden könnte.

Schema 3



In der Tat fanden wir in der Reihe der homologen 2-Desoxy-2-fluor-4,6-*O*-alkyliden-D-glucopyranosen (Schema 3, Tab. 1) mit dem Decyliden-Derivat **11c** und dem Dodecyliden-Homologen **11d** die ersten Vertreter thermotroper flüssigkristalliner Fluorzucker. Sie bilden in einem Temperaturbereich von je ca. 20 K enantiotrope Mesophasen vom Typ smektisch A. Demgegenüber sind die kürzeren Homologen **11a–b** keine thermotropen Mesogene. Die Fluorpyranose-Derivate **11a–d** zeigen aufheizend sowohl bei der polarisationsmikroskopischen Beobachtung als auch in der Differential Scanning Calorimetry (D.S.C.) keine scharfen Phasenübergänge, sondern breite zweiphasige Temperaturbereiche (Tab. 1).

Abkühlend erhält man für **11a** und **b** bemerkenswert scharfe Rekristallisationspeaks bei 33 bzw. 37 °C (D.S.C.); nachfolgende Heiz-/Kühlzyklen ergeben identische Ergebnisse. Polarisationmikroskopisch lassen sich diese Rekristallisationsvorgänge nur durch einen sprunghaften Anstieg der Viskositäten feststellen; Doppelbrechungen treten nicht auf.

Die Homologen **11c** und **d** schmelzen zu einer zunächst unstrukturiert marmorierten Mesophase, die sich bei weiterem Erhitzen alsbald homeotrop orientiert. Die Schmelztemperaturen steigen dabei erwartungsgemäß mit zunehmender Länge der Alkyl-Ketten. In den recht breiten zweiphasigen Klärbereichen von **11c** und **d** liegen Domänen ihrer Mesophase und isotropen Phase nebeneinander vor. Abkühlend bilden sich bei **11c** und **d** aus dem Isotropen vor allem im Randbereich der Präparationen typische Bättonnets. Diese Proben orientieren sich zwar schnell homeotrop, lassen aber dennoch die typische Textur einer smektischen A-Phase erkennen. Durch Scherung derselben zwischen Objektträgern und Deckgläschen läßt sich ihre homeotrope Orientierung kurzzeitig stören.

Tab. 1. Thermotrop flüssigkristallines Verhalten der 2-Desoxy-2-fluor-4,6-*O*-alkyliden-D-glucopyranosen **11a–d** im Vergleich mit den analogen 4,6-*O*-Alkyliden-D-glucopyranosen^[10] **12a–d**

Verb.	R	Schmelztemp. [°C]	Mesophase	Klärpunkt [°C]	Lit.
11a	C ₆ H ₁₃	48–53 ^[a]	isotrop	—	
12a	C ₆ H ₁₃	131.8	S _A	134.1	[10]
11b	C ₇ H ₁₅	41–61 ^[a]	isotrop	—	
12b	C ₇ H ₁₅	129.7	S _A	141.2	[10]
11c	C ₉ H ₁₉	54–67 ^[b]	S _A	72–74 ^[b]	
12c	C ₉ H ₁₉	134.2	S _A	152.3	[10]
11d	C ₁₁ H ₂₃	60–75 ^[a]	S _A	80–90 ^[a]	
12d	C ₁₁ H ₂₃	135.0	S _A	153.3	[10]

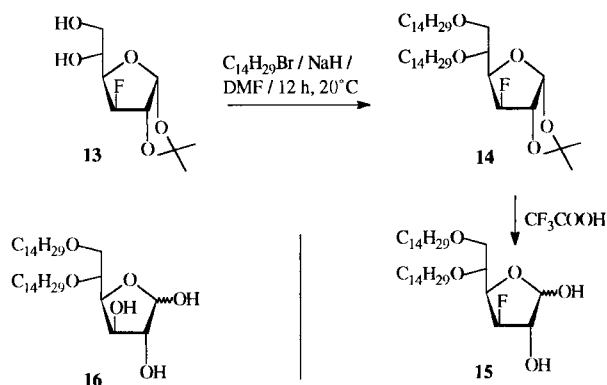
^[a] DSC-Gerät Mettler TA 3000/DSC 30 S mit GraphWare TA 72 (Heizrate 5 K/min; Onset/Endset-Auswertung). — ^[b] Polarisationmikroskop Leitz Laborlux 12 Pol mit Mettler-Heiztisch FP82 (Heizrate unterschiedlich, max. 5 K/min).

Zusätzlich zum thermotropen Flüssigkristallverhalten von **11c** und **d** zeigen alle vier Fluorpyranose-Derivate **11a–d** in Kontaktpräparationen mit H₂O lyotropes Mesophasenverhalten. Diese neue Eigenschaft gibt sich im Polarisationmikroskop durch unstrukturiert marmorierte sowie durch typische myelinartige Texturen zu erkennen; letztere lassen auf eine lamellare Mesophasenstruktur schließen.

Im Vergleich mit ihren Stammverbindungen **12a–d** mit je einer OH-Gruppe statt F, die bei Alkyl-Ketten zwischen Hexyl und Undecyl sämtlich thermotrop flüssigkristallin sind (Tab. 1)^[10], wird diese Eigenschaft nur noch bei den „Fluor-defekten“ Vertretern **11c** und **d** mit Nonyl- bzw. Undecyl-Ketten beobachtet. Die Mesophasen sind gegenüber **12c** und **d** deutlich destabilisiert, was an den um ca. 70 °C erniedrigten Klärtemperaturen erkennbar ist. Erst die Zugabe von H₂O mindert diesen Störeffekt des Fluor-Atoms, so daß nun sogar **11a** und **b** flüssigkristallin werden. Noch ein weiterer interessanter Aspekt ergibt sich aus dem Vergleich der Umwandlungsdaten von **11c–d** und **12c–d** in Tab. 1. Letztere haben im Unterschied zu **11c–d** nahezu gleiche Schmelzpunkte bzw. sehr ähnliche Klärpunkte. Dies zeigt, daß bei den Stammverbindungen eine weitere Verlängerung der Alkyl-Kette von 9 (**12c**) auf 11 C-Atome (**12d**) die Mesophasenstabilität nicht mehr signifikant beeinflusst; während dies bei den fluorierten Analoga **11c–d** durchaus noch der Fall ist (Tab. 1).

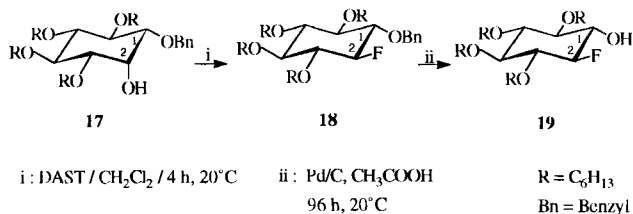
Abschließend sei noch mitgeteilt, daß der Fluorscyllitol-tetraether **19** weder in Octanol bei Raumtemp. noch mit H₂O bis 100 °C lyotrop flüssigkristallin wird.

Schema 4



Die Einbeziehung von 3-Desoxy-3-fluor-5,6-di-*O*-tetradecyl-D-glucufuranose (**15**) und 5,6-Di-*O*-tetradecyl-D-glucufuranose (**16**) in die vergleichenden thermischen Untersuchungen sollte Aufschluß darüber bringen, ob auch hier eine Fluor-Substitution *columnare* supramolekulare Strukturen signifikant destabilisiert. Dies trifft zu, denn die, wenn auch nur relativ schmale (10 K) enantiotrope Phase von **16** weicht einem isotropen Verhalten, wenn die OH-Gruppe in 3-Position durch F ersetzt wird.

Schema 5



Das gleiche Bild ergibt sich beim Vergleich des Schmelzverhaltens zweier amphiphiler Scyllitolether, des 1,2,3,4-Tetrahexylscyllitols^[4e] mit dem fluorierten Tetraether **19**, dessen Konstitution durch den synthetischen Zugang (Schema 5) und insbesondere durch die NMR-Analyse (s. Exp. Teil) belegt ist. Während der Fluor-freie Tetraether monothermomesomorph ist und zwischen ca. 47 °C und 104 °C eine *columnare* Phase monokliner Symmetrie ausbildet^[4e], ist 2-Desoxy-2-fluor-3,4,5,6-tetra-*O*-hexylscyllo-inositol (**19**) nicht flüssigkristallin und schmilzt bei ca. 12 °C.

Den Herren Dr. habil. M. Michalik (Univ. Rostock) und Priv.-Doz. Dr. J. Jakupovic (TU Berlin) gilt unser Dank für hilfreiche Diskussionen in NMR-Fragen; ebenso Frau A. Humke (TU Berlin) und Frau A. Niemann (Univ. Rostock) für technische Assistenz. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Vorhaben Mi 367/2-1, Pr 116/14-1 sowie SFB 335 „Anisotrope Fluide“, Projekt C3) und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Arbeiten finanziell gefördert. K. P. dankt darüber hinaus der TU Berlin und der Gesellschaft von Freunden der TU Berlin für die Förderung seiner Arbeiten.

Experimenteller Teil

Säulenchromatographie (SC) und Dünnschichtchromatographie (DC): Kieselgel 60 (63–200 µm) bzw. DC-Aluminiumfolie mit Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). – IR: Beckman IR 9. – ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR: Bruker AC-250, AM-400 sowie SXP 4-100; die Angaben α und β bei den Zuordnungen beziehen sich auf das betreffende Anomer. – MS: AM MAT 711; Direkteinlaß. – Optischen Rotationen: Polamat A (Carl-Zeiss-Jena). – Das verwendete Diethylamino-schwefeltrifluorid (DAST) ist handelsüblich; die mono-*O*-alkylierten Modellverbindungen 2-*O*-Decyl- (**4**), 4-*O*-Tetradecyl- (**5**) und 6-*O*-Hexadecyl-α-D-glucopyranosylfluorid (**6**) wurden nach der in Lit.^[9b] angegebenen allgemeinen Fluorierungs-Vorschrift aus den entsprechenden Methyl-α-D-glucosiden 1–3^[9a] dargestellt; Tab. 2.

Tab. 2. Ausbeuten, Eigenschaften und NMR-Daten (δ-Werte, *J* [Hz]) der Mono-*O*-alkyl-α-D-glucopyranosylfluoride **4–6**

Verb.	Ausb. (%)	Schmp. [°C]	[α] _D in CH ₃ OH	R _F ^[a]
¹ H-NMR, 400 MHz, [D ₆]DMSO ¹³ C-NMR; 67.9 MHz, CD ₃ OD				
4	60	100–102	+71 (<i>c</i> = 0.7)	0.30
5.65 (dd, 1 H, <i>J</i> _{1,2} ≈ 2.6, <i>J</i> _{1/F} ≈ 54, 1-H), 3.07 (ddd, 1 H, <i>J</i> _{2,3} ≈ 9.5, <i>J</i> _{2/F} ≈ 26.5, 2-H), 3.17 (dd, 1 H, <i>J</i> _{3/4} ≈ 9.5, 3-H), 3.41 (dd, 1 H, <i>J</i> _{4/5} ≈ 9.5, 4-H), 3.84 (m, 1 H, 5-H), 3.46/3.54/3.63 (m, 4H, 6-H, 6'-H und OCH ₂), 1.43 (m, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.21 (m, 14H, CH ₂), 0.82 (t, 3H, CH ₃).				
5	55	80–83	+64 (<i>c</i> = 1.0)	0.35
5.46 (dd, 1 H, <i>J</i> _{1,2} ≈ 2.8, <i>J</i> _{1/F} = 54, 1-H), 3.24 (ddd, 1 H, <i>J</i> _{2,3} ≈ 9.5, <i>J</i> _{2/F} ≈ 27, 2-H), 3.86/3.72/3.57/3.45/3.09 (m, 7H, 3-H bis 6-H, OCH ₂), 1.42 (m, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.21 (m, 22H, CH ₂), 0.82 (t, 3H, CH ₃).				
6	60	71–75	+56 (<i>c</i> = 0.6)	0.35
5.45 (dd, 1 H, <i>J</i> _{1,2} ≈ 2.8, <i>J</i> _{1/F} ≈ 54, 1-H), 3.23 (ddd, 1 H, <i>J</i> _{2,3} ≈ 9.5, <i>J</i> _{2/F} ≈ 27, 2-H), 3.67/3.57/3.42/3.35/3.12 (m, 7H, 3-H bis 6-H, OCH ₂), 1.43 (m, 2H, OCH ₂ CH ₂), 1.21 (m, 26H, CH ₂), 0.82 (t, 3H, CH ₃). – 99.6 (d, <i>J</i> _{1/F} ≈ 228.5, C-1), 77.5 (d, <i>J</i> _{2/F} ≈ 24/4, C-2), 75.0/74.5 (C-3/C-4), 72.8 (OCH ₂), 71.8 (C-6), 71.2 (d, <i>J</i> _{5/F} ≈ 2.5, C-5), 23.7–33.0 ([CH ₂] _n), 14.4 (CH ₃).				

^[a] Dichlormethan/Aceton (6:4).

6-Desoxy-6-fluor-2,3-di-*O*-hexadecyl-D-glucopyranose (**9**). – a) Methyl-6-desoxy-6-fluor-2,3-di-*O*-hexadecyl-α-D-glucopyranosid (**8**) (analog Lit.^[17]): 1.5 g (2.3 mmol) **7**^[9b] werden in 20 ml trockenem Dichlormethan gelöst, auf –40 °C gekühlt, mit 6 Äquiv. DAST versetzt und 45 min bei Raumtemp. gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wird die Lösung auf 0 °C gekühlt und mit 3 ml Methanol versetzt. Nach Einengen i. Vak. wird mit Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach erneutem Einengen i. Vak. wird durch SC [Toluol/Essigsäureethylester (6:1)] das als Nebenprodukt anfallende Methyl-4,6-didesoxy-4,6-difluor-2,3-di-*O*-hexadecyl-α-D-glucopyranosid abgetrennt. Verbindung **8** ist eine wachsartige Substanz, die bei 65–67 °C schmilzt [Ausb. 0.5 g (33%)] und ohne weitere Reinigung für die nachfolgende Acetal-Spaltung eingesetzt wurde. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 4.81 (d, *J*_{1,2} ≈ 3.5 Hz, 1-H), 4.62 (ddd, *J*_{6/F} ≈ 46 Hz, *J*_{6/6'} ≈ 12 Hz, 6-H, 6'-H), 3.92 (dt, 1 H, OCH₂), 3.42 (s, OCH₃), 3.30 (dd, *J*_{2,3} ≈ 9.5 Hz, 2-H), 0.86 (t, CH₃). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 98.2 (s, C-1), 82.2 (d, *J*_{6/F} ≈ 172.1 Hz, C-6), 81.0 (s, C-3), 80.5 (s, C-2), 73.7 (s, OCH₂), 71.3 (s, OCH₂), 70.0 (d, *J*_{5/F} ≈ 17.9 Hz, C-5), 68.8 (d, *J*_{4/F}

≈ 6.9 Hz, C-4), 55.4 (s, OCH₃), 14.1 (s, CH₃). — ¹⁹F-NMR (235 MHz, CDCl₃/CFCl₃): δ = -236.0 (ddd, J_{5/F} ≈ 25 Hz).

b) 6-Desoxy-6-fluor-2,3-di-O-hexadecyl-D-glucopyranose (**9**) (analog Lit.^[18]): 0.65 g (1.00 mmol) **8** werden in 15 ml Acetanhydrid suspendiert, bei 0°C gerührt und dann mit 1.00 mmol Trifluormethansulfonsäureanhydrid (50proz. Lösung in trockenem Dichlormethan) versetzt. Nach 1.5–2 h (DC-Kontrolle) wird die dunkle Reaktionslösung auf eine Mischung aus Eis/Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen, mit Dichlormethan extrahiert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen im Vakuum wird der erhaltene gelbbraune Sirup in 20 ml absol. Methanol aufgenommen und mit 2 ml einer 1proz. NaOMe/MeOH-Lösung (Zemplen-Bedingungen^[19]) versetzt. Man läßt ca. 12 h stehen und neutralisiert mit stark saurem Ionenaustauscher (Lewatit S). Nach erneutem Einengen i. Vak. erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung [Toluol/Essigsäure-ethylester (2:1)]; Ausb. 0.30 g (46%), Schmp. 100.8–102.0°C (Methanol). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 5.30 (d, J_{1/2} ≈ 3.5 Hz, 1-Hα), 4.57 (d, J_{1/2} ≈ 7.5 Hz, 1-Hβ), 4.57 (2 ddd, J_{6/F} ≈ 47 Hz, J_{5/6} ≈ 3.8 Hz, J_{5/6'} ≈ 1.6 Hz, J_{6/6'} ≈ 10.5 Hz, 6-H, 6'-H), 4.05 (m, 5-H), 3.23 (dd, J_{2/3} ≈ 9 Hz, 2-Hα), 0.88 (t, CH₃). — ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 97.7 (C-1β), 91.4 (C-1α), 84.8 (C-3β), 84.0 (C-2β), 82.5 (d, J_{6/F} ≈ 173.6 Hz, C-6β), 82.4 (d, J_{6/F} ≈ 172.1 Hz, C-6α), 80.8 (C-3α), 80.5 (C-2α), 74.5 (d, J_{5/F} ≈ 18.1 Hz, C-5β), 73.6/71.2 (2 × OCH₂ des α-Anomers), 72.9/70.7 (2 × OCH₂ des β-Anomers), 70.4 (d, J_{5/F} ≈ 17.5 Hz, C-5α), 68.8 (d, J_{4/F} ≈ 8.0 Hz, C-4β), 68.7 (d, J_{4/F} ≈ 7.5 Hz, C-4α), 14.1 (CH₃). — ¹⁹F-NMR (235 MHz, CDCl₃/CFCl₃): δ = -235.4 (α, J_{6/F} ≈ 46 Hz, J_{5/F} ≈ 21 Hz), -233.7 (β, J_{6/F} ≈ 47 Hz, J_{5/F} ≈ 23 Hz). — C₃₈H₇₅O₅F (631.0): ber. C 72.32, H 11.98; gef. C 72.05, H 11.62.

2-Desoxy-2-fluor-4,6-O-alkyliden-D-glucopyranosen **11a–d**: Eine Lösung von 1.0 g (5.5 mmol) **10**^[20] in 25 ml DMF wird mit der äquimolaren Menge frisch destillierten Aldehyds versetzt und nach Zugabe von 0.1 ml Methansulfonsäure 12 h bei Raumtemperatur gerührt (DC-Kontrolle). Man gießt auf Eis/Wasser und extrahiert mit Dichlormethan. Nach einmaligem Waschen mit einer Natriumhydrogencarbonat-Lösung wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Der erhaltene hellgelbe Sirup wird durch SC gereinigt [Toluol/Essigsäure-ethylester (2:1)]. Die Kristallisation bzw. Umkristallisation erfolgt durch Lösen in 3–5 ml Ethanol und tropfenweise Zugabe von H₂O bis zur einsetzenden Trübung. — **11a**: Ausb. 0.91 g (59%). — ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]DMSO): δ = 7.17 (d, J_{1/OH} ≈ 7 Hz, 1-OHβ), 6.93 (d, J_{1/OH} ≈ 5.0 Hz, 1-OHα), 5.60 (d, J_{1/OH} ≈ 5.8 Hz, 3-OHβ), 5.48 (d, J_{1/OH} ≈ 5.6 Hz, 3-OHα), 5.19 (dd, J_{1/2} ≈ 3.8 Hz, J_{1/F} ≈ 0 Hz, 1-Hα), 4.71 (ddd, J_{1/2} ≈ 7.6 Hz, J_{1/F} ≈ 3.4 Hz, 1-Hβ), 4.53 (t, J_{7/α-CH₂} ≈ 5.05 Hz, 7-H), 4.20 (ddd, J_{2/3} ≈ 9.1 Hz, J_{2/F} ≈ 48.9 Hz, 2-Hα), 3.41 (dd, J_{3/4} ≈ 9.7 Hz, 4-H), 0.88 (t, CH₃). — ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 103.0 (s, C-7α), 102.9 (s, C-7β), 94.9 (d, J_{1/F} ≈ 23.9 Hz, C-1β), 93.8 (d, J_{2/F} ≈ 185.8 Hz, C-2β), 90.9 (d, J_{1/F} ≈ 21.1 Hz, C-1α), 90.7 (d, J_{2/F} ≈ 189.3 Hz, C-2α), 79.9 (d, J_{4/F} ≈ 8.2 Hz, C-4α), 79.3 (d, J_{4/F} ≈ 8.8 Hz, C-4β), 72.2 (d, J_{3/F} ≈ 19.2 Hz, C-3β), 69.0 (d, J_{3/F} ≈ 19.1 Hz, C-3α), 68.3 (s, C-5α), 67.9 (s, C-5β), 66.5 (s, C-6β), 62.2 (s, C-6α), 34.1 (s, CH₂), 31.7 (s, CH₂), 29.1 (s, CH₂), 24.1 (s, CH₂), 22.6 (s, CH₂), 14.1 (s, CH₃). — ¹⁹F-NMR (235 MHz, CDCl₃/CFCl₃): δ = -199.9 (α), -199.5 (β). — C₁₃H₂₃O₅F (278.32): ber. C 56.10, H 8.33; gef. C 56.04, H 8.45. — **11b**: Ausb. 1.12 g (70%). — C₁₄H₂₅O₅F (292.35): ber. C 57.52, H 8.62; gef. C 57.33, H 8.79. — **11c**: Ausb. 1.38 g (78.5%). — C₁₆H₂₉O₅F (320.40): ber. C 59.98, H 9.12; gef. C 60.28, H 8.90. — **11d**: Ausb. 1.40 g (73%). — C₁₈H₃₃O₅F (348.46): ber. C 62.04, H 9.55; gef. C 62.12, H 9.23.

3-Desoxy-3-fluor-5,6-di-O-tetradecyl-D-glucofuranose (**15**). — a) 3-Desoxy-3-fluor-1,2-O-isopropyliden-5,6-di-O-tetradecyl-α-D-gluco-

furano (**14**): 1.60 g (7.20 mmol) **13**^[21] werden in 150 ml trockenem DMF gelöst, vorsichtig mit 1.0 g NaH umgesetzt, 15 min bei Raumtemp. gerührt und schließlich mit 4.00 ml (14.5 mmol) Tetradecylbromid versetzt. Die Mischung wird ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt, zur Aufarbeitung i. Vak. eingengt, in Dichlormethan aufgenommen, mit einer Natriumhydrogensulfat-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck eingengt. Die SC-Reinigung [Toluol/Essigsäure-ethylester (6:1)] liefert 3.50 g (79%) **14** als hellgelbe wachsartige Substanz; Schmp. 35–37°C, die ohne zusätzliche Reinigung der Deketalisierung unterworfen wird. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 5.92 (d, J_{1/2} ≈ 3.7 Hz, 1-H), 5.03 (dd, J_{3/4} ≈ 2.1 Hz, J_{3/F} ≈ 49 Hz, 3-H), 4.65 (dd, J_{2/3} ≈ 0 Hz, J_{2/F} ≈ 10 Hz, 2-H), 4.20 (ddd, J_{4/5} ≈ 9.5 Hz, J_{4/F} ≈ 29.5 Hz, 4-H), 3.75 (dt, 2H, OCH₂), 3.61 (ddd, J_{5/6} ≈ 1.8 Hz, J_{5/6'} ≈ 5.2 Hz, 5-H), 3.5 (m, 2H, OCH₂), 3.49 (dd, 6'-H), 3.43 (dd, J_{6/6'} ≈ 9.5 Hz, 6-H), 1.20 {m, (CH₃)₂C, [CH₂]_n}, 0.88 (t, CH₃). — ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 112.3 [s, (CH₃)₂C], 105.0 (s, C-1), 94.1 (d, J_{3/F} ≈ 184 Hz, C-3), 82.3 (d, J_{2/F} ≈ 33.1 Hz, C-2), 78.6 (d, J_{4/F} ≈ 19.6 Hz, C-4), 75.2 (d, J_{5/F} ≈ 6 Hz, C-5), 71.1 (s, C-6), 71.7 (s, OCH₂), 70.9 (s, OCH₂), 26.6 [s, (CH₃)₂C], 26.5 [s, (CH₃)₂C], 14.0 (s, CH₃). — ¹⁹F-NMR (235 MHz, CDCl₃/CFCl₃): δ = -207.1.

b) 3-Desoxy-3-fluor-5,6-di-O-tetradecyl-D-glucofuranose (**15**): 1.50 g (2.44 mmol) **14** löst man in 20 ml 90proz. Trifluoressigsäure und rührt 20 min bei Raumtemp. Nach Einengen i. Vak. erfolgen Aufnahme des Rückstands in Dichlormethan, Waschen mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat. Man engt erneut unter reduziertem Druck ein und reinigt das Rohprodukt mittels SC [Toluol/Essigsäure-ethylester (6:1)]; Ausb. 1.10 g (82%), Schmp. 55.5–57.0°C (Ethanol). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 5.51 (dd, J_{1/2} ≈ 3.5 Hz, J_{1/OH} ≈ 6.5 Hz, 1-Hα), 5.22 (d, J_{1/OH} ≈ 7.5 Hz, 1-Hβ), 5.0 (dd, J_{3/4} ≈ 1.5 Hz, J_{3/F} ≈ 50.5 Hz, 3-Hα), 4.44 (d, 1-OH), 4.27 (dd, J_{2/F} ≈ 9.7 Hz, 2-Hα). — ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 103.4 (s, C-1β), 96.7 (s, C-1α), 96.2 (d, J_{3/F} ≈ 184 Hz, C-3α), 95.7 (d, J_{3/F} ≈ 179.5 Hz, C-3β), 80.0 (d, J_{4/F} ≈ 19.4 Hz, C-4β), 78.8 (d, J_{2/F} ≈ 26.2 Hz, C-2β), 77.3 (d, J_{4/F} ≈ 19.8 Hz, C-4α), 75.7 (d, J_{5/F} ≈ 6.7 Hz, C-5α), C-5β-Signal liegt unter CDCl₃-Signal, 74.3 (d, J_{2/F} ≈ 30.1 Hz, C-2α), 72.0 (s, OCH₂), 71.0 (s, OCH₂), 70.6 (s, C-6α), 70.3 (s, C-6β), 14.1 (s, CH₃). — ¹⁹F-NMR (235 MHz, CDCl₃/CFCl₃): δ = -199.7 (β), -201.9 (α). — C₃₄H₆₇O₅F (574.88): ber. C 71.03, H 11.75; gef. C 71.31, H 11.25.

5,6-Di-O-tetradecyl-D-glucofuranose (**16**): 3.1 g (10 mmol) 3-O-Benzyl-1,2-O-isopropyliden-α-D-glucofuranose^[22] werden wie beschrieben^[9b] mit 6.1 g (22 mmol) Tetradecylbromid alkyliert, debenzyliert und schließlich mit 90proz. Trifluoressigsäure deketalisiert. Man erhält **16** mit einer Ausb. von 37% (bezogen auf 3-O-Benzyl-1,2-O-isopropyliden-α-D-glucofuranose); Schmelzverhalten: 50.5–51.0°C – hexagonal-columnare Phase – 61.0°C. Das ¹H-NMR-Spektrum von **16** ist mit dem des homologen Hexadecyl-Derivats^[9b] identisch (Abweichungen ±0.05 ppm). — C₃₄H₆₈O₆ (572.88): ber. C 71.28, H 11.96; gef. C 71.09, H 11.67.

1-O-Benzyl-2-desoxy-2-fluor-3,4,5,6-tetra-O-hexyl-scylo-inositol (**18**): 605 mg (1.00 mmol) **17**^[4c] und 484 mg (3.00 mmol) DAST werden nach bekanntem Verfahren^[23] unter Ar 4 h bei 20°C gerührt und dann vorsichtig bei -40°C mit 1 ml Methanol versetzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck nimmt man das Rohprodukt in wenig Chloroform auf und erhält nach SC [Heptan/Essigsäure-ethylester (25:1)] 493 mg (81%) **18** als hellgelbes Öl. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.73–4.82 (br. AB-q, J ≈ 11 Hz, OCH₂Ph), 4.31 (ddd, J_{H/F} ≈ 52 Hz, und 2 × J_{H/H} ≈ 9 Hz, 2-H), 3.63–3.8 (m, 4 OCH₂-Pentyl), 3.44 (m, 1-H), 3.26 (ddd, J_{H/F} ≈ 13 Hz, und 2 × J_{H/H} ≈ 9 Hz, 3-H), 3.13 und 3.06 (2 m, 5-

H und 6-H bzw. 4-H), ca. 0.9 (4 t, CH₃); die H-1- und H-4-Signale sind wegen starker Kopplungen mit den isochromen Kernen 5-H und 6-H nicht 1. Ordnung; das Resonanzbild dieser vier Protonen ist identisch mit einem nach dem PANIC-Programm simulierten Ausdruck. — ¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): δ = 138.28 (s, subst. Aryl-C), 128.21, 127.87, 127.58 (3 d im Verhältnis 2:2:1, Aryl-CH), 95.87 (d, J_{C/F} ≈ 183 Hz, C-2), 82.44, 81.38, 81.20, 81.05 und 80.81 (5 d, aufgrund starker Überlappungen dieser Signale ist die Angabe geminaler und vicinaler C/F-Kopplungen nicht möglich, C-1 und C-3 bis C-6), 75.23, 74.12, 74.07, 74.05 und 73.56 (5 t, 5 OCH₂), 13.94 (q, CH₃). — ¹⁹F-NMR (84.67 MHz, CDCl₃, CFCl₃ ext.): δ = -117.5 (3 d, J_{F/H} ≈ 52 Hz und 2 × J_{F/H} ≈ 13 Hz mit 2-H bzw. 1-H und 3-H). — MS (60°C): m/z (%) = 608 (4) [M⁺], 228 (100), 91 (80) [C₇H₇⁺], 85 (40) [C₆H₁₃⁺]. — C₃₇H₆₅FO₅ (608.9): ber. C 72.98, H 10.76; gef. C 72.62, H 10.35.

2-Desoxy-2-fluor-3,4,5,6-tetra-O-hexyl-scylo-inositol (19): Unter Katalyse von Pd/C (10proz.) und Normaldruck hydriert man 183 mg (0.30 mmol) **18** während 96 h in 6 ml Eisessig. Man isoliert ein viskoses Öl, das nach SC [Petrolether (Siedebereich 30–60°C)/Essigsäure-ethylester (7:1)] 99 mg (64%) **19** als hellgelbes Öl ergibt, Schmp. ca. 12°C. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3680 cm⁻¹, 3640 (O–H). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.22 (ddd, J_{H/H} ≈ 52 Hz, und 2 × J_{H/H} ≈ 9 Hz, 2-H), 3.61–3.88 (m, 4 OCH₂-Pentyl), 3.54 (ddd, J_{H/F} ≈ 13 Hz, und 2 × J_{H/H} ≈ 9 Hz, 1-H), 3.26 (ddd, J_{H/F} ≈ 13 Hz und 2 × J_{H/H} ≈ 9 Hz, 3-H), 3.13, 3.09 und 3.01 (je 2 d, 2 × J_{H/H} ≈ 9 Hz, 4-H bis 6-H), 2.56 (br. s, OH), um 0.9 (4 t, CH₃). — ¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): δ = 95.02 (d, J_{C/F} ≈ 182 Hz, C-2), 8 Signale zwischen δ = 72.33 und 82.56 (5 d, aufgrund von Signalüberlappungen ist die Angabe geminaler und vicinaler C/F-Kopplungen nicht möglich, C-1 und C-3 bis C-6), 74.16, 73.88, und 73.55 (3 t, 4 OCH₂), 13.95 (q, CH₃). — ¹⁹F-NMR (84.67 MHz, CDCl₃, CFCl₃ ext.): δ = -119.5 (3 d, J_{F/H} ≈ 52 Hz und 2 × J_{F/H} ≈ 13 Hz mit 2-H bzw. 1-H und 3-H). — MS (120°C): m/z (%) = 518 (4) [M⁺], 85 (100) [C₆H₁₃⁺]. — C₃₀H₅₉FO₅ (518.8): ber. C 69.45, H 11.46; gef. C 69.89, H 11.64.

[1] [1a] 78. Mitteilung: S. M. Fan, I. D. Fletcher, B. Gündogan, N. J. Heaton, G. Kothe, G. R. Luckhurst, K. Praefcke, eingereicht zur Publikation in *Chem. Phys. Lett.* — [1b] IV. Mitteilung: R. Miethchen, M. Schwarze, J. Holz, *Liq. Cryst.*, im Druck.

[2] [2a] J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *110*, 205. — [2b] J. W. Goodby, M. A. Marcus, E. Chin, P. L. Finn, B. Pfannenmüller, *Liq. Cryst.* **1988**, *3*, 1569 und andere Mitteilungen dieser beiden Gruppen.

[3] [3a] G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 168–173. — [3b] G. A. Jeffrey, L. M. Wingert, *Liq. Cryst.* **1992**, *12*, 179–202.

[4] [4a] B. Kohne, K. Praefcke, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 70–71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 82–83. — [4b] B. Kohne, K. Praefcke, *Chem.-Ztg.* **1985**, *109*, 121–127. — [4c] K. Praefcke, A.-M. Levelut, B. Kohne, A. Eckert, *Liq. Cryst.* **1989**, *6*, 263–270. — [4d] K. Praefcke, P. Marquardt, B. Kohne, W. Stephan, *J. Carbohydr. Chem.* **1991**, *10*, 539–548. — [4e] P. Marquardt, K. Praefcke, B. Kohne, W. Stephan, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2265–2277. — [4f] K. Praefcke, B. Kohne, S. Diele, G. Pelzl, A. Kjaer, *Liq. Cryst.* **1992**, *11*, 1–8.

[5] [5a] P. Köll, M. Oelting, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 362–363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 368–369. — [5b] P. Köll, M. Oelting, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2837–2838.

[6] H. A. van Doren, L. M. Wingert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *198*, 381–391.

[7] [7a] V. Vill, T. Böcker, J. Thiem, F. Fischer, *Liq. Cryst.* **1989**, *6*, 349–356. — [7b] V. Vill, B. Sauerbrei, H. Fischer, J. Thiem, *Liq. Cryst.* **1992**, *11*, 949–952. — [7c] C. Vogel, U. Jeschke, V. Vill, H. Fischer, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 1171–1177.

[8] W. V. Dahlhoff, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 109–113 und dort zitierte frühere Mitteilungen dieser Gruppe.

[9] [9a] R. Miethchen, J. Holz, H. Prade, A. Liptak, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3061–3068. — [9b] R. Miethchen, J. Holz, H. Prade, *Colloid Polym. Sci.* **1993**, *271*, 404–409.

[10] J. Thiem, V. Vill, R. Miethchen, D. Peters, *J. Prakt. Chem.* **1991**, *333*, 173–175.

[11] [11a] G. A. Jeffrey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *185*, 209–213. — [11b] G. A. Jeffrey, *Adv. Enzymol. Relat. Areas Mol. Biol.* **1992**, *65*, 217–254.

[12] J. T. Welch, S. Eswarakrishnan, *Fluorine in Bioorganic Chemistry*, J. Wiley, New York, **1991**.

[13] [13a] A. W. Baker, A. T. Shulgin, *Nature (London)* **1965**, *206*, 712. — [13b] S. Doddrell, E. Wenkert, P. V. Demarco, *J. Mol. Spec.* **1969**, *32*, 162. — [13c] W. A. Sheppard, C. M. Shantz in *Organic Fluorine Chemistry*, W. A. Benjamin, New York, **1969**, S. 40. — [13d] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University, Ithaca, New York, **1980**, S. 460. — [13e] F. Hibbert, J. Emsley, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 255–367.

[14] I. P. Street, C. R. Armstrong, S. W. Withers, *Biochemistry* **1986**, *25*, 6021–6027.

[15] R. Miethchen, T. Gabriel, D. Peters, J. Holz, M. Michalik, *Carbohydr. Res.* **1991**, *214*, 331–336.

[16] J. Holz, Dissertation, Universität Rostock, **1992**.

[17] P. J. Card, G. S. Reddy, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4734–4743.

[18] P. Angibeaud, J.-P. Utille, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 1490–1492.

[19] G. Zemplen, A. Gerecs, I. Hadacsy, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1936**, *69*, 1827–1829.

[20] P. Kovac, *Carbohydr. Res.* **1986**, *153*, 168–170.

[21] [21a] A. B. Foster, R. Hems, J. M. Webber, *Carbohydr. Res.* **1967**, *5*, 292–301. — [21b] P. Kovac, H. J. C. Yeh, C. P. J. Glaudemans, *Carbohydr. Res.* **1987**, *169*, 23–34.

[22] R. E. Gramera, R. M. Bruce, S. Hirase, R. L. Whistler, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1401–1403.

[23] A. P. Kozikowski, A. H. Fauq, J. M. Rusnak, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3365–3368.