

150. Synthese und flüssigkristalline Eigenschaften 2,6-disubstituierter Naphthaline

von Urs H. Lauk¹⁾, Peter Skrabal und Heinrich Zollinger*

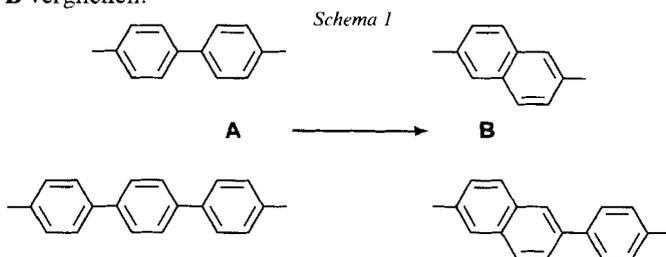
Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, CH-8092 Zürich

(20.V.85)

Synthesis and Liquid-Crystal Properties of 2,6-Disubstituted Naphthalene Derivatives

The syntheses and the mesomorphic properties of a series of novel 2,6-disubstituted naphthalenes are described. 4-[6-(*n*-Alkyl)-2-naphthyl]benzonnitriles **5** and 4-[6-(*n*-Alkoxy)-2-naphthyl]benzonnitriles **8** exhibit wide-range nematic mesophases. 6,6'-Di(*n*-alkyl)-2,2'-binaphthyls **6** have been isolated as by-products from the reaction mixtures of **5**. Some of these novel compounds have polymorphic properties. The esters **13** and **15** of 4-(6-hydroxy-2-naphthyl)benzonnitrile show enhanced mesophase stabilities which reach maximum values in the series of α , β -unsaturated esters **15**. The 4-(*n*-pentyl)benzoate **14** of the same (hydroxynaphthyl)benzonnitrile has a melting point of 125° and a clearing point of > 310°. This particular derivative belongs to those liquid-crystalline compounds having the broadest purely nematic-phase range. In addition, (*RS*)-4-(2-pentyl-6-chromanyl)benzonnitrile (**20**) and three compounds with two and four laterally arranged CN groups at the bicyclo[2.2.2]octene, bicyclo[2.2.2]octadiene, and the phenyl-ring systems **31–33** were synthesized. Only **20** shows mesomorphic properties.

1. Einleitung. – Die von *Gray et al.* beschriebenen 4-(*n*-Alkyl)-4'-cyanobiphenyle [2] und 4-(*n*-Alkyl)-4'-cyanoterphenyle [3] sind ausgezeichnete Nematogene. In dieser Arbeit werden Synthesen und flüssigkristalline Eigenschaften vergleichbarer Verbindungen beschrieben, welche anstelle des Biphenylsystems einen 2,6-disubstituierten Naphthalinring enthalten: Gemäss *Schema 1* werden die bekannten Verbindungen **A** mit den Verbindungstypen **B** verglichen.



Wir beschränken uns dabei auf die 2,6-disubstituierten Naphthalin-Derivate, da diese bezüglich Form-Anisotropie für die Stabilität von Mesophasen die günstigsten Voraussetzungen erfüllen [4]. In [5] und [6] beschrieben wir die Phasenübergangstemperaturen eines Teils der in 6-Stellung (*n*-alkoxy)- und (*n*-alkanoyl)oxysubstituierten bzw. *n*-alkylierten 2-(4'-Cyanophenyl)naphthaline **8**, **13** und **5** (s. unten)²⁾. Die vorliegende

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von U. H. L. [1].

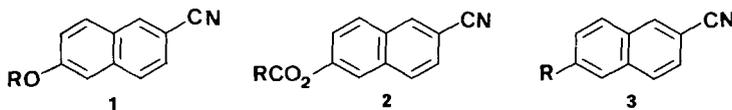
²⁾ Unabhängig von uns wurden zur gleichen Zeit die Verbindungen **5a–d** auch von *Gray et al.* beschrieben [7].

Veröffentlichung enthält alle jene Synthesen, die wegen der Anwendung einiger in der aromatischen Chemie ungewöhnlichen Schritte von Interesse sind, sowie Flüssigkristall-Daten weiterer, in [5] und [6] noch nicht beschriebener Verbindungen und eine umfassende Diskussion der Beziehungen zwischen Struktur und Phasenübergangstemperaturen der neuen Verbindungsklassen.

Da die von *Eidenschink et al.* [8] hergestellten Cyclohexylbenzol-Derivate höhere Klärpunkte als die entsprechenden Biphenylanaloga aufweisen, beabsichtigten wir, neben 4',6-disubstituierten 2-Phenyl-naphthalinen auch analoge Cyclohexyl-, Tetralin- und Dekalin-Derivate in die Untersuchung einzubeziehen. Es zeigte sich jedoch, dass auch andere Arbeitsgruppen diesem Themenkreis Beachtung schenkten. 1981 sicherte sich *Merck* [9] mit einem Patent partiell hydrierte 2-Phenyl-naphthaline. 1982 folgte *F. Hoffmann-La Roche* [10] mit Publikationen über partiell hydrierte 2-Phenyl-naphthaline, welche das *Merck*-Patent offen liess, sowie über 2-Phenyl- und 2-Cyclohexyltetraline und -*trans*-dekaline. Noch im selben Jahr beschrieben *F. Hoffmann-La Roche* [11] und *Chisso* in Japan [12] 6-Alkyl-2-cyanotetraline und -dekaline, die als Dotiermittel für flüssigkristalline Mischungen zur Herabsetzung der Viskosität verwendet werden. *Sucrow* und *Wolter* [13] ergänzten schliesslich die 2-Cyclohexyldekalin-Reihe, so dass heute ein breites Spektrum substituierter 2-Phenyl-naphthaline und seiner hydrierten Derivate beschrieben ist. Wir konzentrierten uns deshalb auf den Ersatz des Naphthalin-Ringsystems in den 2-Phenyl-naphthalinen durch den heterocyclischen Chroman-Ring und die Einführung *seitlich* angeordneter CN-Gruppen im Phenylring (2',3'-Stellung) sowie in Bicyclooct(adien)-Derivaten. Durch die letztgenannte Strukturvariation hofften wir, Nematogene mit interessanten Anisotropie-Eigenschaften erhalten zu können.

2. Synthesen. – *6-Substituierte 2-Naphthonitrile.* Die Naphthonitrile **1** und **2** wurden aus 6-Brom-2-naphthol synthetisiert. Für die Ether **1** bewährte sich der übliche Weg über die Umsetzung mit dem entsprechenden *n*-Alkylbromid, gefolgt von einer nukleophilen Substitution des Br-Atoms mit CuCN in *N*-Methylpyrrolidon (NMP) und Aufarbeiten der gebildeten Cu-Komplexe mittels wässriger FeCl₃-Lösung. Die für einen der Ester **2** beschriebene direkte Umsetzung von 6-Brom-2-naphthol zu 6-Hydroxy-2-naphthonitril [14] [15] ergab unbefriedigende Resultate. Wir schützten deshalb zuerst die OH-Funktion durch Acetylierung und setzten das Ac-Derivat mit CuCN in NMP um. Aufarbeiten und anschliessendes Entfernen der Schutzgruppe erfolgte mit Ethylendiamin/HCl und Hydrolyse in wässrigem MeOH. 6-Hydroxy-2-naphthonitril wird besser durch Phasentransferkatalyse in CH₂Cl₂ mit Hilfe von Bu₄NCl und dem entsprechenden Säurechlorid (mildere Reaktionsbedingungen, kein grosser Überschuss an Säurechlorid) als mit dem konventionellen Pyridin-Verfahren verestert.

Das erwähnte Cyanidierungsverfahren eignet sich auch zur Herstellung der 6-(*n*-Alkyl)-2-naphthonitrile **3**. Die dafür benötigten 6-(*n*-Alkyl)-2-bromnaphthaline **4** lassen

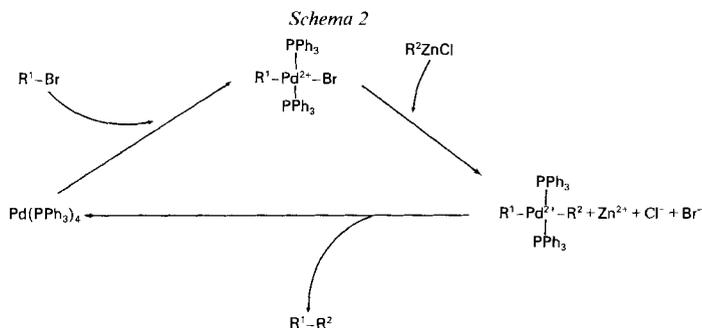


1a-d R = *n*-Alkyl (C₆, C₈, C₁₀, C₁₂)
2a-f R = *n*-Alkyl (C₆, C₇, C₈, C₁₁, C₁₇), (E)-C₅H₁₁
3a,b R = *n*-Alkyl (C₅, C₇)

sich durch *Friedel-Crafts*-Acylierung von 2-Bromnaphthalin mit anschliessender Reduktion der Ketone synthetisieren. Anstelle der herkömmlichen *Clemensen*- bzw. *Wolff-Kishner*-Reduktionen bewährte sich wegen der sehr guten Ausbeuten und milden Reaktionsbedingungen die von *West et al.* [16] für Phenylketone beschriebene Reduktion mit Et_3SiH in CF_3COOH .

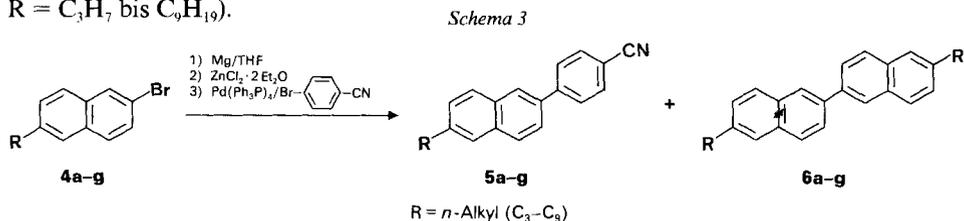
4-[6-(*n*-Alkyl)-2-naphthyl]benzonnitrile **5**. Die Schlüsselstufe in der Synthese der Benzonnitrile **5** ist der Weg zu den unsymmetrischen Biarylen. Das Standardverfahren, die *Gomberg-Hey-Bachmann*-Reaktion ergibt unbefriedigende Ausbeuten und die Synthese der Edukte erfordert fünf Stufen. Ebenso unbefriedigend schienen verschiedene Wege über 1- bzw. 2-Tetralon-Derivate als Zwischenstufen (vgl. [7]).

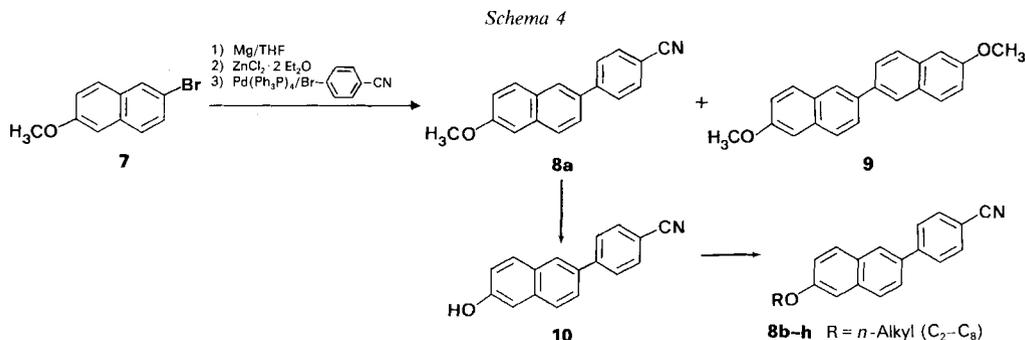
Wir wählten schliesslich eine unsymmetrische Biaryl-Kupplung mit Hilfe eines Pd-Katalysators, die von *Negishi et al.* [17] für die Synthese von Biphenyl-Derivaten beschrieben wurde. Die Reaktion lässt sich ohne besondere Modifikation auf unsere Phenylnaphthalin-Derivate übertragen. Die Kupplung wird bei Raumtemperatur durchgeführt und verläuft regioselektiv. Funktionelle Gruppen wie die CN-, NO_2 - und Estergruppe stören nicht. Der Kupplungsmechanismus lässt sich als Reaktionszyklus darstellen (*Schema 2* [18]). In einer ersten Stufe wird das Bromnaphthalin-Derivat **4** oxidativ



palladiert und in einer zweiten folgt eine Transmetallierung mit der Zn-organischen Verbindung des anderen aromatischen Kupplungspartners (4-Brombenzonnitril). Schliesslich wird das unsymmetrische Biaryl in einer reduktiven Eliminierung abgespalten. Der dabei freigesetzte Pd(0)-Katalysator kann in einem weiteren Zyklus erneut zur Reaktion kommen. Praktisch erfolgt die Kupplung nach *Negishi et al.* als dreistufige Eintopfreaktion.

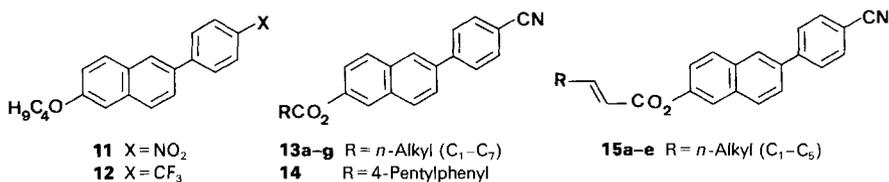
Wie aus *Schema 3* hervorgeht, erhielten wir neben den gewünschten Naphthylbenzonnitrilen **5** auch die Produkte **6** der symmetrischen Dinaphthyl-Kupplung. Die Ausbeuten an **5** sind jedoch 2–6 mal grösser (nach Chromatographie und Destillation 13–47% für $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ bis C_9H_{19}).





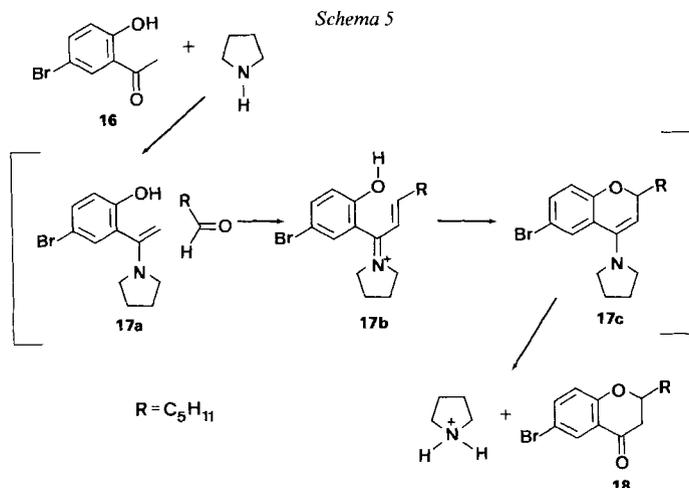
4-[6-(*n*-Alkoxy)-2-naphthyl]benzonnitril **8** und 2-Butoxy-6-(4-nitrophenyl)- (**11**) bzw. 2-Butoxy-6-(4-trifluormethylphenyl)naphthalin (**12**). Auch diese Derivate wurden durch unsymmetrische Biaryl-Kupplung nach *Negishi et al.* dargestellt. Die Cyanophenylierung des Methoxybromnaphthalins **7** führt mit relativ guter Ausbeute zu **8a** (57% nach Chromatographie). Das symmetrische Dinaphthylderivat **9** fällt nur in kleiner Menge (ca. 5%) an. Gemäss *Schema 4* wurden die Verbindungen **8b-h** durch Ether-Spaltung von **8a** und anschliessende Veretherung des Naphthols **10** mit dem entsprechenden *n*-Alkylbromid (für **8b** EtI) erhalten. Wir gaben diesem Syntheseweg für **8b-h** gegenüber anderen Wegen den Vorzug, da die Biarylkupplung als Schlüsselstufe nur einmal und zum frühestmöglichen Zeitpunkt erfolgt.

Für die Synthese von **11** bzw. **12** wurde 2-Brom-6-butoxynaphthalin mit 1-Brom-4-nitrobenzol bzw. 1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol nach [17] umgesetzt. Die Ausbeuten betragen nach Chromatographie und Umkristallisieren 13 bzw. 22%.



Ester 13, 14 und 15 von 4-(6-Hydroxy-2-naphthyl)benzonnitril (10). Das durch Ether-Spaltung nach *McOmie et al.* [19] mit Br₃B in CH₂Cl₂ aus **8a** in 90% Ausbeute erhältliche **10** lässt sich durch Phasentransferkatalyse mit Bu₄NCl in CH₂Cl₂ mit *n*-Alkyl- und *n*-Alkenylcarbonsäurechloriden sowie mit Benzoylchloriden mit befriedigenden Ausbeuten verestern.

Chroman-Derivate 20 und 21. Aus Essigsäure-(4-bromphenyl)ester erhält man in einer *Fries*-Umlagerung 2-Hydroxy-5-bromacetophenon (**16**), das mit Hexanal unter der katalytischen Wirkung von Pyrrolidin [20] glatt (*RS*)-6-Brom-2-pentylchroman-4-on (**18**) bildet. Als reaktive Zwischenstufe wird vermutlich das Enamin **17a** gebildet, das in einer *Claisen*-Kondensation mit Hexanal zum Immonium-Salz **17b** reagiert (vgl. *Schema 5*). In **17b** ist der nukleophile Ringschluss zu **17c** begünstigt. Aufarbeiten mit verdünnter Säure führt schliesslich zur Spaltung von **17c** zum Pyrrolidinium-Ion und dem Chromanon **18**. Dieses kann nur durch mehrfaches Umkristallisieren unter grossen Verlusten gereinigt werden. Für die folgenden Stufen wird deshalb ein destilliertes Rohprodukt eingesetzt,

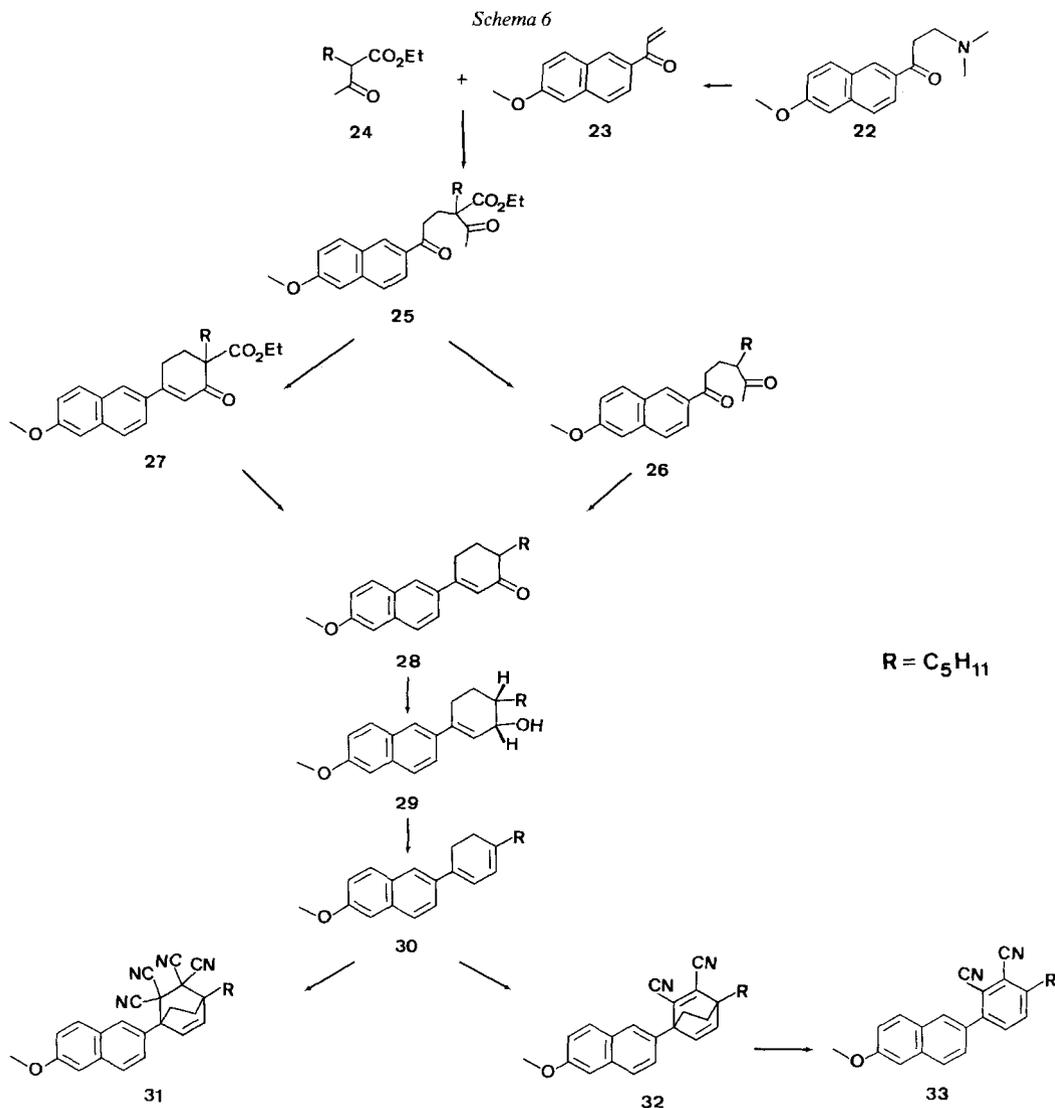


dessen noch vorhandene Verunreinigungen die folgende Reduktion nicht stören. Versuche, **18** mit CF_3COOH/Et_3SiH zu reduzieren, misslingen; offenbar sind sterische Faktoren dafür verantwortlich, dass das sperrige Silan die von der Etherbrücke abgeschirmte Ketonfunktion nicht angreifen kann. Die *Wolff-Kishner*-Methode versagt ebenso, weil unter den stark basischen Bedingungen und bei hoher Temperatur der Chromanon-Ring glatt gespalten wird. Die Reduktion von **18** zu 6-Brom-2-pentylchroman (**19**) verläuft jedoch mit BH_3 bei Raumtemperatur in 24 h glatt. Das an sich gefährliche und schwierig zu handhabende Reduktionsmittel wurde nach [21] aus dem Komplex $(CH_3)_2NH \cdot BH_3$ mit $BF_3 \cdot Et_2O$ *in situ* freigesetzt.



Die Biaryl-Kupplung nach *Negishi et al.* liefert in der oben beschriebenen Weise in 15% Ausbeute das gewünschte (*RS*)-4-(2-Pentyl-6-chroman-2-yl)benzotrinitril **20** sowie 2% des symmetrischen 2,2'-Dipentyl-6,6'-bichromyl (**21**; (*2R,2'R*)-, (*2S,2'S*)- und (*2R,2'S*)-Isomere ngemisch).

2,6-Disubstituierte Naphthaline 31, 32 und 33 mit lateralen CN-Gruppen. Schlüsselverbindungen für die Synthese von **31–33** sind das Cyclohexanon-Derivat **28** und das Cyclohexadien-Derivat **30**. 3-(6-Methoxy-2-naphthyl)-6-pentyl-2-cyclohexen-1-on (**28**) erhielten wir in einer vierstufigen Eintopfreaktion nach *Novello et al.* [22] in 47% Ausbeute. Dazu wurde das Hydrochlorid der *Mannich*-Base **22** (aus Essigsäure-(6-methoxy-2-naphthyl)ester, Paraformaldehyd und $Me_2NH \cdot HCl$) mit dem Acetessigester-Derivat **24** in *i*-PrOH/KOH umgesetzt. Der Reaktionsverlauf über das Vinylketon **23** (*Hoffmann*-Elimination) und *Michael*-Addition des Anions von **24** zum 1,5-Diketon **25** ist in *Schema 6* dargestellt. Verbindung **25** reagiert entweder über eine Aldol-Kondensation und Ester-spaltung/Decarboxylierung des Cyclohexenons **27** oder in Umkehrung der beiden Stufen über **26**. Keton **28** ist im Bereich K/N 89°– N/I 110° nematisch, ein Indiz für die quasi-



äquatoriale Stellung des Pentylrestes als Voraussetzung für eine genügende Form-Anisotropie.

Die Reduktion von **28** mit LiAlH₄ führt intermediär zum Allylalkohol **29**, der bei Aufarbeiten mit verdünnter Säure durch H₂O-Abspaltung das Cyclohexadien **30** liefert, das im Bereich von 116° bis 134° nematisch ist. Infolge erstaunlicher Reaktionsträgheit ist es unter Standardbedingungen nicht möglich, mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäuredinitril oder Acetylendicarbonsäureester die entsprechenden *Diels-Alder*-Addukte von **30** zu erhalten. Hingegen erfolgt mit Ethylentetracarbonitril die Bildung von **31**, einer Verbindung mit hohem Schmp. (205–206°) und ohne flüssigkristalline Phase. Ebenso gelingt die Reaktion mit Acetylendicarbonitril zum Bicyclooctadien-Deri-

vat **32**. Dieses ist bei Raumtemperatur stabil, zerfällt aber beim Schmp. (126–128°) ohne Durchlaufen einer Mesophase unter Abspaltung von Ethylen in 3-(6-Methoxy-2-naphthyl)-6-pentylbenzol-1,2-dicarbonitril (**33**). Diese thermisch induzierte *Retro-Diels-Alder*-Reaktion läuft schnell und praktisch quantitativ ab. Wie **31** und **32** ist auch **33** nicht flüssigkristallin (s. unten, *Tab. 5*).

3. Flüssigkristalline Eigenschaften. – *6-Substituierte 2-Naphthonitrile*. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Titov* und Mitarbeitern [15] für 6-Hexyloxy-2-naphthonitril (**1a**) und den Oenanth- bzw. Stearinsäure-(6-cyano-2-naphthyl)ester (**2a** und **2e**) finden wir, dass auch die von uns erstmals hergestellten 6-Octyloxy-, 6-Decyloxy- und 6-Dodecyloxy-2-naphthonitrile (**1b–d**), sowie 6-Pentyl- (**3a**) und 6-Heptyl-2-naphthonitrile (**3b**) und die Capryl-, Caprin-, Laurin- und (*E*)-Oct-2-enylsäure-(6-cyano-2-naphthyl)ester (**2b–d**, **2f**) nicht flüssigkristallin sind.

Das Ergebnis kann dahingehend zusammengefasst werden, dass Naphthalin – wie auch Dekalin und Tetralin [11] [12] – als alleiniger starrer Molekülbereich zu wenig länglich ist, d. h. zu kleine Form-Anisotropie aufweist. Seine zu kleine Form-Anisotropie bewirkt zu geringe anisotrope Wechselwirkungen. Im Biphenyl als starrem Molekülbereich ist das Längen-Breitenverhältnis grösser. Daher haben 4-Alkylbiphenyl-4'-carbonitrile flüssigkristalline Eigenschaften.

4-[6-(*n*-Alkyl)- und 6-(*n*-Alkoxy)-2-naphthyl]benzonnitrile **5** bzw. **8**. In *Tab. 1* sind zwei Gruppen von je drei Verbindungen mit ihren Schmelz- und Klärpunkten zusammengefasst, die 2,6-disubstituierte Naphthalinderivate bezüglich Phasenübergangstemperaturen im Vergleich zu den entsprechenden 1,4-Phenyl- bzw. 1,4'-Biphenylen-Derivaten eindrücklich charakterisieren.

Tab. 1. Schmelz- und Klärpunkte von **5c** und 6-(4-Pentylbicyclo[2.2.2]oct-1-yl)-2-naphthonitril (**40**) im Vergleich zu ihren Phenyl- und Biphenyl-Analoga

R = C ₅ H ₁₁	K	N	I	Lit.
	22,5		35	[2]
	85,5		128	diese Arbeit
	130		239	[3]
	62		100	[23]
	115		159	[23]
	159		269	[23]

Die Zwischenstellung der Naphthalin-Derivate lässt sich auf geometrische und elektronische Eigenschaften zurückführen. Einerseits stehen sie bezüglich ihrer Moleküllängen zwischen den Terphenyl- und Biphenyl- bzw. den Biphenyl- und Phenylbicyclooctan-Derivaten. Gleichzeitig bewirkt der Naphthalin-Ring allerdings eine Molekülverbreiterung, die der Stabilisierung der Mesophase entgegenwirkt. Andererseits wird mit zunehmender Vergrößerung des delokalisierbaren π -Systems (Phenyl- vs. Naphthyl-Rest, bzw. Naphthyl- vs. Biphenyl-Rest) die Anisotropie der Polarisierbarkeit erhöht und damit die Mesophase stabilisiert.

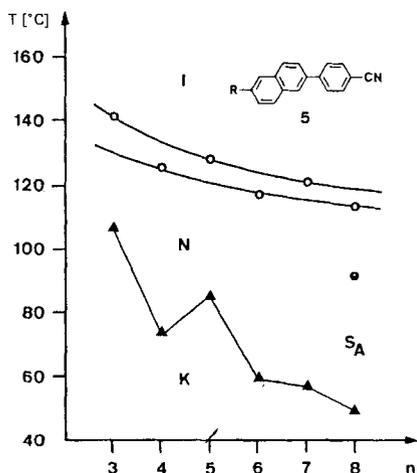


Fig. 1. Phasenübergangstemperaturen der 4-[6-(n-Alkyl)-2-naphthyl]benzonitrile **5**. ▲: Schmp., ●: (S_A/N)-Übergang, ○: (N/I)-Übergang, n: Anzahl Atome in der Seitenkette.

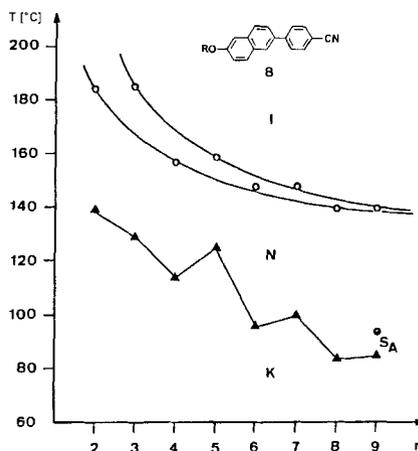


Fig. 2. Phasenübergangstemperaturen der 4-[6-(n-Alkoxy)-2-naphthyl]benzonitrile **8**. ▲: Schmp., ●: (S_A/N)-Übergang, ○: (N/I)-Übergang, n: Anzahl Atome in der Seitenkette.

In Fig. 1 und 2 sind die Phasenübergangstemperaturen der 4-[6-(n-Alkyl)- bzw. 6-(n-Alkoxy)-2-naphthyl]benzonitrile (**5** bzw. **8**) als Funktion der Anzahl Atome in der Seitenkette (C-Atome bei Alkylresten, C-Atome plus O-Atom bei Alkoxy-Gruppen) aufgetragen. K, N, S_A und I kennzeichnen die kristalline, nematische, smektische (A) und die isotrope Phase.

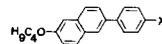
Es fällt auf, dass die Verbindungen beider Reihen enantiotrop sind. Häufig haben die kurzkettig substituierten Vertreter (Me- und Et-Derivate) homologer Reihen monotrope Übergänge oder überhaupt keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Die Klärpunkttemperaturen nehmen sowohl bei **5a-g** als auch bei **8a-h** mit zunehmender Kettenlänge in einem typischen Treppennmuster ab, wie dies in homologen Reihen oft zu finden ist. Verbindungen mit gerad- und ungeradzahligem Seitenkette liegen jeweils auf stetig abfallenden Kurven. Dieses Phasenverhalten wird der Anisotropie der Polarisierbarkeit zugeschrieben [2].

Einzig das Octyl-Derivat **5f** und das Octyloxy-Derivat **8h** haben neben der nematischen eine smektische A-Phase³).

In beiden Reihen ermöglicht die 2,6-Stellung der Substituenten im Naphthalin eine optimale Wechselwirkung von CN- und Alkyl- bzw. Alkoxy-Gruppe. Verbunden mit der bestmöglichen Form-Anisotropie ist daher die bestmögliche Anisotropie der Polarisierbarkeit der Moleküle. Wir nehmen an, dass die besseren Donoreigenschaften der Alkoxy-Substituenten in **8** die Ursache für eine grössere anisotrope Polarisierbarkeit und damit für die höheren Klärpunkte sind.

Die chemische und thermische Stabilität der Reihen **5** und **8** ist hervorragend. Die Verbindungen lassen sich z. B. unter vermindertem Druck bis 200° praktisch unzersetzt destillieren. Die Viskositäten ihrer nematischen Phasen sind jedoch für Anzeigeelemente zu hoch.

³) Das Nonylderivat **5g** hat ebenfalls eine smektische A-Phase, fehlt jedoch in Fig. 1, da seine Phasenübergangstemperaturen zufolge ungenügender Reinheit zu tief sind (vgl. *Exper. Teil*).

Tab. 2. Substituenteneinflüsse auf die Bildung von Mesophasen in **8d**, **11** und **12**

X	K	N	I
CN (8d)		125	159
NO ₂ (11)		106	120
CF ₃ (12)		177 ^{a)}	

a) K/I-Übergang.

Für den Vergleich mit **8d** finden sich in *Tab. 2* zwei zusätzliche Derivate des 6-Butoxy-2-phenylnaphthalins, in denen die CN-Gruppe durch die NO₂-Gruppe (**11**) bzw. durch die CF₃-Gruppe (**12**) ersetzt ist. In Übereinstimmung mit Beobachtungen von *Gray* und *Destrade* [24] an Azomethinen verringert die CF₃-Gruppe die Mesophasenstabilität auch in der 2-Phenylnaphthalin-Reihe. *Gray* schreibt die Destabilisierung der molekülverbreiternden Wirkung der CF₃-Gruppe zu, die die lateralen attraktiven Kräfte vermindert. Zudem ist sie ein zur Moleküllängsachse orthogonaler Dipol, der zu repulsiven intermolekularen Wechselwirkungen führt. Das Nitro-Derivat **11** hat eine schmale nematische Phase und einen auffallend tiefen Schmp. Die NO₂-Gruppe ist im Vergleich zur CN-Gruppe ein sperriger Substituent und destabilisiert vermutlich deshalb die Mesophase. Auch diese Beobachtung deckt sich mit jener von *Gray et al.* [2] beim Vergleich von 4-Nitrobiphenylen mit Biphenyl-4-carbonitrilen.

Ester 13, 14 und 15 von 4-(6-Hydroxy-2-naphthyl)benzonitril (10). Die *n*-Alkoxy-Derivate **8b–h** (*Fig. 2*) haben einen um 10–20° tieferen N/I-Übergang als die (*n*-Alkyl)carbonsäureester **13a–g** (*Fig. 3*). Gegenüber den von *Dubois* und *Zann* [25] untersuchten analogen Biphenyl-Derivaten (N/I-Übergänge *ca.* 70–80°) liegen die Klärpunkte

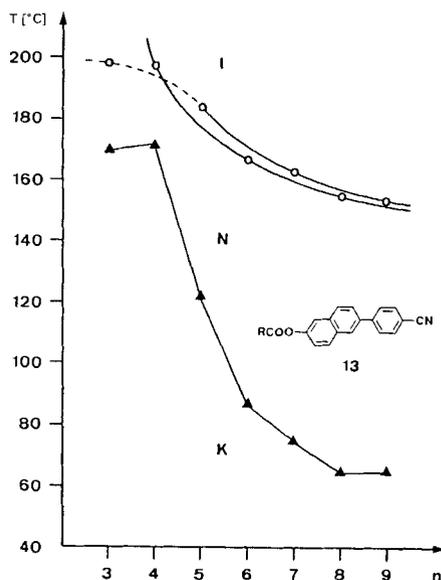


Fig. 3. Phasenübergangstemperaturen der Alkansäure-[6-(4-cyanophenyl)-2-naphthyl]ester **13**. ▲: Schmp., ○: (N/I)-Übergang, n: Anzahl Atome in der Seitenkette.

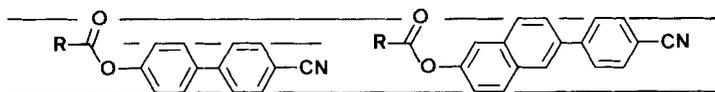


Fig. 4. Längen-zu-Breiten-Verhältnisse der Ester von Biphenyl- und 2-Phenylnaphthalin-Derivaten

beider 2-Phenylnaphthalin-Reihen deutlich höher. Wie Fig. 4 zeigt, begünstigt die Form-Anisotropie die Ester **13** gegenüber den Biphenyl-Derivaten, da das Längen/Breiten-Verhältnis bei ersteren grösser ist. Daneben besitzen sowohl **8** wie auch **13** ein um einen Benzolring grösseres π -Elektronen-System und damit grössere anisotrope Polarisierbarkeit als die Biphenyl-Derivate.

Im 4-Pentylbenzoesäureester **14** ist das π -Elektronen-System um einen weiteren Benzolring vergrössert. Damit verbunden ist eine drastische Erhöhung des Klärpunktes über den Zersetzungspunkt (310°). Wie Tab. 3 und Fig. 3 zeigen, liegen ausserdem die Schmp. von **14** und dem strukturisomeren 4'-Pentylbiphenyl-4-carbonsäureester **34** [26], wie aber auch der längerkettigen aliphatischen Ester **13d-g** erstaunlich tief. Die Strukturverwandtschaft der beiden Verbindungen mit identischer Form-Anisotropie und ähnlicher anisotroper Polarisierbarkeit spiegelt sich in den sehr ähnlichen Phasenübergangstemperaturen wider. **14** gehört mit **34** zu jenen Verbindungen mit dem breitesten rein nematischen Mesophasenbereich.

Tab. 3. Phasenübergangstemperaturen des 4-Pentylbenzoesäureesters **14** im Vergleich zum Capronsäureester **13e** und 4'-Pentylbiphenyl-4-carbonsäureester **34** von 6-Hydroxy-2-naphthonitril

R = C ₅ H ₁₁		K	N	I	Lit.
13e			75	163	diese Arbeit
14		125		> 310 (Zers.)	diese Arbeit
34		136		307	[26]

Die Eigenschaften der Ester **13** und **14** veranlassten uns, Carbonsäuren zu suchen, die mit **10** verestert Flüssigkristalle mit möglichst tiefen Schmelz- und hohen Klärpunkten ergeben. Von besonderem Interesse schienen die ungesättigten Fettsäureester **15**. Ihre Form-Anisotropie ist identisch mit jener der gesättigten Ester **13**, ihr anisotrop polarisierbares π -Elektronen-System ist aber um eine Doppelbindung vergrössert. Wir erwarteten daher im Vergleich zu **13** durch hohe Klärpunkte verbreiterte Mesophasen.

Die Phasenübergangstemperaturen der *n*-Alkenoxyloxy-Derivate **15** sind in Fig. 5 zusammengestellt. Die Erhöhung der Klärpunkte beträgt im Vergleich zu den gesättigten Estern **13** gleicher Seitenkettenlänge 56° – 75° . Die Schmp. sind jedoch um nur 11° – 26° erhöht. Diese beträchtliche Stabilisierung der nematischen Phasen steht im Einklang mit unseren obigen Vermutungen. Durch Konjugation der coplanaren Alkenoxyloxy-Struktureinheit mit dem aromatischen π -System wird der starre Teil des Moleküls und seine anisotrope Polarisierbarkeit vergrössert. Bei gleicher Seitenkettenlänge von **13** und **15** ist jene in **15** steifer. Damit ist eine gute intermolekulare Wechselwirkung bei gleichzeitig dichter Packung der Moleküle in den nematischen Phasen gewährleistet.

6,6'-Di(*n*-alkyl)-2,2'-binaphthyle **6**. Unter den symmetrischen Binaphthylen **6**, bei der Synthese von **5** als Nebenprodukte isoliert, sind die kurzkettingen Derivate mit zwei Pr-

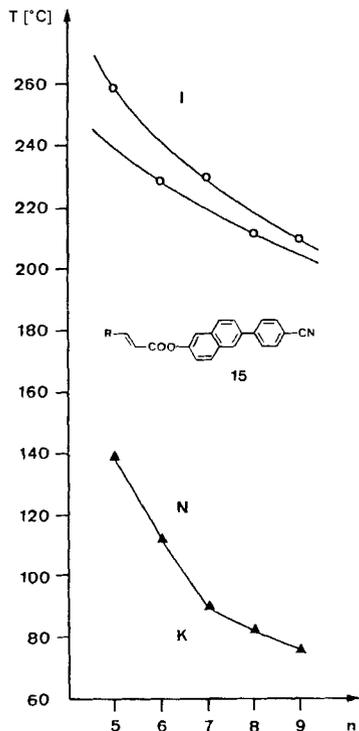


Fig. 5. Phasenübergangstemperaturen der (E)-2-Alkensäure-[6-(4-cyanophenyl)-2-naphthyl]ester 15. ▲: Schmp., ○: (N/I)-Übergang, n: Anzahl Atome in der Seitenkette.

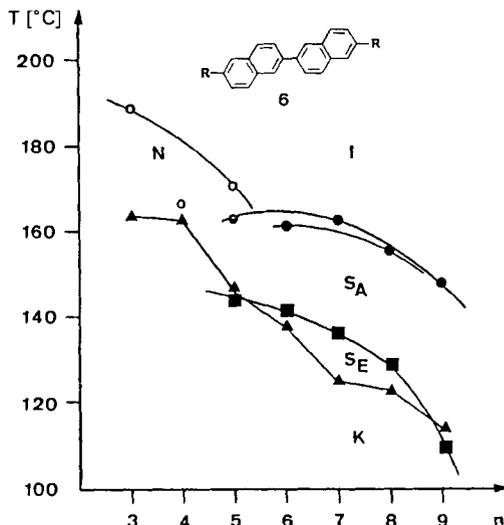


Fig. 6. Phasenübergangstemperaturen der 6,6'-Di(n-alkyl)-2,2'-binaphthyle 6. ▲: Schmp., ■: (S_E/S_A)-Übergang, ●: (S_A/N)-Übergang, ●: (S_A/I)-Übergang, ○: (N/I)-Übergang, n: Anzahl Atome in der Seitenkette.

(6a) bzw. Bu-Gruppen (6b) rein nematisch, die länger-kettigen Vertreter haben smektische Phasen. Die Dipentyl-Verbindung 6c besitzt einen schmalen nematischen Bereich, dem eine smektische A-Phase mit monotropem Übergang in eine S_E-Phase bei 145,5° folgt. Die Derivate mit längeren Alkyl-Resten (6d–f) besitzen neben der A-Phase eine enantiotrope E-Phase (Fig. 6). Seitenketten mittlerer Länge (n = 6, 7, 8) stabilisieren offenbar die im Gegensatz zur A-Phase innerhalb der Schichtebenen geordnete E-Phase. Im Vergleich zu den dialkyl-substituierten Ter- und Quartärphenylderivaten [27] weisen die Binaphthyle 6 deutlich tiefere Schmp. auf. Ihre Klärpunkte sind ebenfalls niedriger. Der kürzlich von Schäfer *et al.* [28] beschriebene nematische 6-Butyl-2-naphthoesäureester von 6-Butyl-2-naphthol hat einen Klärpunkt von 106,5°, das Dibutylderivat 6b von 167°. Der Schmp. des Esters (94°) hingegen liegt deutlich tiefer als der von 6b (163°).

Die Zuordnung der smektischen Phasen erfolgte mit Hilfe von Mischbarkeitsuntersuchungen. Die binären Gemische von 1-(4-Ethoxy-4'-biphenyl)-1-hexanon [29] mit 6e weisen eine lückenlose Mischbarkeit auf. Ihre Schmelzen lassen sich auf Raumtemperatur unterkühlen und erstarren erst nach längerer Zeit. Die K/S_E Übergänge sind unter dem Mikroskop kaum zu erkennen und infolgedessen unsicher. Daher wird auf ihre Angabe in Fig. 7 verzichtet.

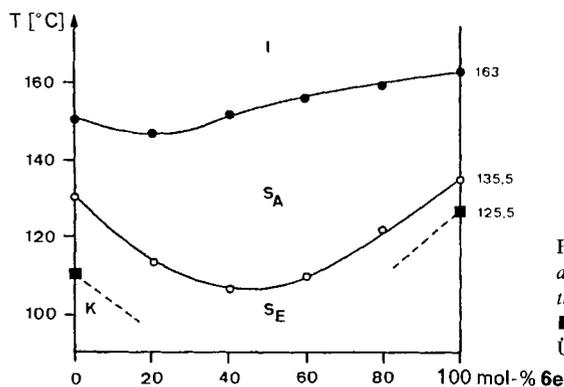


Fig. 7. Temperatur/Konzentrations-Diagramm des binären Systems 6,6'-Diheptyl-2,2'-binaphthyl (**6e**)/1-(4-Ethoxy-4'-biphenyl)-1-hexanon. ■: Schmp., ○: (S_E/S_A)-Übergang, ●: (S_A/I)-Übergang.

(*RS*)-4-(2-Pentyl-6-chromanyl)benzonnitril (**20**). Die Synthese von **20** sollte einen Beitrag zur Beantwortung der Frage liefern, ob die Kombination von Korrelationen charakteristischer Strukturelemente mit Mesophaseneigenschaften es ermöglicht, Moleküle mit voraussagbaren Mesophasen zu entwerfen. Die dazu verwendeten Korrelationen werden im folgenden an vier Paaren von Verbindungen diskutiert (**5c** und **8d**, **35** und **36**, **35** und **37**, **37** und **38**, Tab. 4).

Tab. 4. Phasenübergangstemperaturen vergleichbarer *n*-Alkyl- und *n*-Alkoxy-biphenylcarbonitrile, -naphthylbenzonnitrile, -tetrahydronaphthylbenzonnitrile und Chromanylbenzonnitril **20**

	K	N	I	Lit.
35 	28,5		42	[2]
36 	58		76,5	[2]
5c 	85,5		128	diese Arbeit
8d 	125		159	diese Arbeit
37 	79,5		108,6	[10]
38 	86,4 ^{a)}			[10]
20 	69		76	diese Arbeit

^{a)} K/I-Übergang.

Von 4'-Hexyloxybiphenyl-4-carbonitril (**36**) ist bekannt [2], dass der Alkoxy- gegenüber dem Alkylrest gleicher Kettenlänge (4'-Heptylderivat **35**) den Klärpunkt zufolge grösserer Polarisierbarkeit erhöht. Analog verhalten sich auch die von uns hergestellten Naphthylbenzonnitrile **5c** und **8d** (Tab. 4, vgl. auch Fig. 1 und 2). Eine weitere Korrelation ergibt sich aus dem Vergleich von 4'-Heptylbiphenyl-4-carbonitril (**35**) mit dem entsprechenden Tetralinderivat **37**. Die Überbrückung von **35** zwischen dem C(2)-Atom der Heptylkette und der 3'-Stellung im Biphenyl führt ebenfalls zu einer Klärpunkterhöhung. Schliesslich zeigt der Vergleich von **8d** mit dem analog substituierten Tetralinderi-

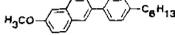
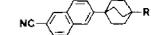
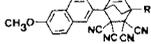
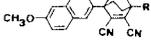
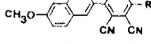
vat **38** und dem alkylsubstituierten Tetralin **37**, dass die BuO-Gruppe im Tetralinderivat nicht wie im Naphthalin-Derivat die Mesophase stabilisiert (vgl. das Paar **5c** und **8d**), sondern vollständig destabilisiert. In **20** sind die drei diskutierten Strukturelemente – Sauerstoff am aromatischen Ring, Brücke zwischen zweitem Atom der Seitenkette und Benzol-Ring und Alkyl- anstelle von Alkoxy-Seitenkette am gesättigten Ring – in einem Molekül vereinigt.

Wie *Tab. 4* zeigt, ist **20** im Gegensatz zu **38** zwar flüssigkristallin, doch ist seine nematische Phase im Vergleich zu jener des analogen Tetralin-Derivates **37** bedeutend instabiler. Da für die reinen Enantiomeren nur geringe Differenzen zu erwarten sind, zeigen die Übergangstemperaturen von **20**, dass die Kombination der drei Strukturelemente destabilisierend wirkt. Wir nehmen an, dass die Konjugation des O-Atoms mit dem π -Elektronen-System zu einer Konformation mit quasi-axialer Stellung der Seitenkette führt. Daher ist auch das Bichromyl **21**, seinerseits ein Isomerengemisch (vgl. *Exper. Teil*), nicht flüssigkristallin.

2,6-Disubstituierte Naphthalinderivate mit lateralen CN-Gruppen. Bicyclooctan als starrer, zentraler Molekülteil führt im Vergleich zu Cyclohexan oder Benzol in vielen Fällen zu einer merklichen Stabilisierung der nematischen Phase. Als flüssigkristalline Verbindungen sind bis heute lediglich 1,4-disubstituierte Bicyclooctyl-Derivate beschrieben worden [23] [30]. Sie besitzen meist eine positive dielektrische Anisotropie. Flüssigkristalline Verbindungen mit lateralen Substituenten und negativer dielektrischer Anisotropie gewinnen zunehmend an Interesse. Soweit bekannt, bewirkt die Einführung von lateralen Substituenten – vor allem, wenn sie zu gross oder an ungünstiger Stelle – eine merkliche Destabilisierung der Mesophase, und häufig geht der flüssigkristalline Charakter solcher Verbindungen vollständig verloren [31–33].

Für unsere Untersuchungen wählten wir als flüssigkristalline Modellsubstanzen 6-(4-Hexylphenyl)-2-methoxynaphthalin (**39**) und 6-(4-Pentylbicyclo[2.2.2]oct-1-yl)-2-naphthonitril (**40**, *Tab. 5*). Als lateral substituierte ‘Derivate’ wurden 1-(6-Methoxy-2-naphthyl)-4-pentylbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,2,3,3-tetracarbonitril (**31**), 1-(6-Methoxy-2-naphthyl)-4-pentylbicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-2,3-dicarbonitril (**32**) und 3-(6-Methoxy-2-naphthyl)-6-pentylbenzol-1,2-dicarbonitril (**33**) synthetisiert. Wir dürfen annehmen,

Tab. 5. Einfluss von lateralen CN-Gruppen auf die Phasenübergangstemperaturen von zwei 2,6-disubstituierten Naphthalinderivaten

R = C ₅ H ₁₁	K	N	I	Lit.
39 	113	122		[1]
40 	115	159		[23]
31 	205–206 (Zers.) ^{a)}			diese Arbeit
32 	126–128 ^{a)}			diese Arbeit
33 	143 ^{a)}			diese Arbeit

^{a)} K/I-Übergang.

dass für die prinzipielle Frage – flüssigkristallin oder nicht – neben den lateralen Substituenten die zusätzlichen Strukturunterschiede in den Modellen, C_6H_{13} anstelle von C_5H_{11} und CN anstelle von CH_3O als polarisierender Substituent, von untergeordneter Bedeutung sind.

Keine der drei Verbindungen besitzt flüssigkristalline Eigenschaften. Die lateralen CN-Gruppen führen – obwohl in den in ihrer Längsachse etwas abgewinkelten Naphthalin-Derivaten **31–33** abgeschirmter als in linearen Biphenyl- oder Phenylcyclohexan-Derivaten [33] zu einer Molekülverbreiterung, die offensichtlich die Bildung von Mesophasen verhindert.

Wir danken den Herren Drs. *H. R. Zeller*, *M. A. Osman* und *S. M. Kelly*, *Forschungszentrum der BBC* in Baden-Dättwil, für anregende Diskussionen und für die Benützung des Polarisationsmikroskopes.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Reagenzien und Lsgm. wurden von *Fluka AG* und *Merck AG* bezogen. Alle nicht näher beschriebenen Lsgm. wurden vor Gebrauch destilliert. THF (*Fluka, purum*) für die *Grignard*-Reaktionen wurde mit Na/Paraffin-Dispersion und Benzophenon als Indikator unter Ar am Rückfluss gekocht. Die Schmp. (*Büchi SMP 20* oder *Mettler FP 61*) sind unkorrigiert. Die Phasenübergangstemperaturen wurden auf einem Heitzisch (*Mettler FP 52*) gekoppelt mit einer Steuereinheit (*Mettler FP 5*) und einem Mikroskop *Leitz Dialux 20* mit Polarisationsfilter gemessen. Für die Dünnschicht- (DC) und Säulenchromatographie (SC) wurden DC-Plastikfolien Kieselgel 60 F_{254} bzw. Kieselgel 60 (0,040–0,063 mm) der *Merck AG* verwendet. UV/VIS-Spektren wurden auf einem *Beckman-Acta-III*-, IR-Spektren (KBr) auf einem *Beckman-AccuLab-4*-Spektrometer, NMR-Spektren ($CDCl_3$) auf *Bruker-HXE-90*-, *-WH-90*-, *-HX-360*- und *-AM-300-WB*-Spektrometern, Massenspektren auf einem *Hitachi-Perkin-Elmer-RMU-6M*-Spektrometer (Organ.-Chem. Laboratorium, ETH) gemessen. Elementaranalysen wurden im Mikrolabor des Organ.-Chem. Laboratoriums der ETH durchgeführt. Die spektroskopischen Daten und Elementaranalysen aller hier beschriebenen Verbindungen sind in [1] veröffentlicht und werden hier nur fallweise wiedergegeben.

6-(n-Alkoxy)-2-naphthonitrile 1b–d. Aus den 6-Alkoxy-2-bromnaphthalinen (5,4 mmol) mit 2 Äquiv. CuCN in *N*-Methylpyrrolidon nach [14]. Reinigung durch SC ($CHCl_3$ /Hexan 1:1). **1b**: 1,65 g (66%), Schmp. 66,8°; **1c**: 1,20 g (56%), Schmp. 78,2°; **1d**: 0,85 g (46%), Schmp. 70,9°.

2-Brom-6-octyloxynaphthalin. 6-Brom-2-naphthol (4,46 g, 20 mmol), Octylbromid (6,18 g, 32 mmol) und K_2CO_3 (9,29 g, 72 mmol) werden in 25 ml Cyclohexanon 4 h unter Rückfluss gekocht. Bei 90° wird mit 30 ml H_2O verdünnt. Die wässr. Phase wird abgetrennt und die Cyclohexanonphase mit 45 ml AcOH verdünnt. Beim Abkühlen auf 0° fällt das Rohprodukt aus; nach dem Abnutschen kristallisiert man die feuchte Verbindung aus 100 ml EtOH: 3,85 g (57%). Schmp. 49,5°.

2-Brom-6-decyloxynaphthalin und 2-Brom-6-dodecyloxynaphthalin werden analog mit 32 mmol Decyl- bzw. Dodecylbromid hergestellt. Ausbeuten: 3,65 g (50%) bzw. 4,06 g (52%). Schmp. 56,5° bzw. 64–65°.

Alkan- und Alkencarbonsäure-(6-cyano-2-naphthyl)ester 2b–d bzw. 2f. 6-Hydroxy-2-naphthonitril (0,507 g, 3 mmol), erhalten aus 6-Brom-2-naphthol durch Acetylierung, Cyanidierung und Verseifung nach [34] bzw. [26], 0,132 g (3,3 mmol) NaOH und 9 mg (0,32 mmol) Bu_4NCl werden in 6 ml H_2O gelöst und 6 ml CH_2Cl_2 zugegeben. Zu dem gut gerührten Zweiphasengemisch tropft man innert 2 min 3,15 mmol des Säurechlorides in 8 ml CH_2Cl_2 . Anschliessend wird für 10 min bei 40° unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen trennt man die CH_2Cl_2 -Phase ab, trocknet ($MgSO_4$) und dampft ein. Der Rückstand wird mit 50 ml Et_2O aufgenommen (Bu_4NCl ist in Et_2O praktisch unlöslich), 2mal mit je 50 ml H_2O und 50 ml 3% NaOH extrahiert und schliesslich mit 100 ml H_2O neutral gewaschen. Die Et_2O -Phase wird getrocknet ($MgSO_4$) und eingedampft. Umkristallisieren aus Hexan (**2f** aus EtOH): **2b**: 0,68 g (77%), Schmp. 55,7°; **2c**: 0,76 g (78%), Schmp. 60,5°; **2d**: 0,85 g (81%), Schmp. 68,2°; **2f**: 0,050 g (34%), Schmp. 85°.

6-(n-Alkyl)-2-naphthonitrile 3a und 3b. – 6-Pentyl-2-naphthonitril (3a). 2-Brom-6-pentyl-naphthalin (**4c**; 0,415 g, 1,5 mmol) und CuCN (0,269 g, 3 mmol) werden in 10 ml *N*-Methylpyrrolidon 90 min auf 200° erhitzt. Die erkaltete Reaktionslg. wird in ein Gemisch von 1 g $FeCl_3$, 1 ml konz. HCl und 25 ml H_2O gegossen. Nach 30 min Rühren bei 60° wird 2mal mit je 25 ml $CHCl_3$ extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und das Lsgm. abdestilliert. Ausbeute nach Chromatographie (auf Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Hexan 1:1): 0,236 g (70%). Nach Umkristallisieren aus Hexan, Schmp. 42°.

Tab. 6. Ansatzgrößen und Ausbeuten der Reduktion der 1-(6-Brom-2-naphthyl)-1-alkanone zu **4a-g** und Schmp.

	Ansatz [mmol]	Ausbeute [g] (%)	Schmp. [°C]
4a	10	2,22 (89)	62°
b	9	2,08 (88)	66°
c	79,2	3,40 (15)	68°
d	6,7	1,59 (82)	37–38°
e	15	4,10 (90)	49°
f	6	1,08 (56)	41°
g	6	1,57 (78)	39–40°

6-Heptyl-2-naphthonitril (**3b**) wird analog aus 2-Brom-6-heptylnaphthalin **4e** hergestellt (3-mmol-Ansatz), mit CH_2Cl_2 auf Kieselgel chromatographiert und aus CH_3OH umkristallisiert. Ausbeute: 0,376 g (50%), Schmp. 54,5°.

6-(n-Alkyl)-2-bromnaphthaline **4a-g**. Analog [16] durch Reduktion der 1-(6-Brom-2-naphthyl)-1-alkanone mit Et_3SiH in CF_3COOH , Reinigung durch Destillation (z. T. nach SC) und Umkristallisieren [1]. Ansatzgrößen, Ausbeuten und Schmp. sind in Tab. 6 zusammengestellt.

1-(6-Brom-2-naphthyl)-1-alkanone. Nach [35] durch Friedel-Crafts-Reaktion aus 2-Bromnaphthalin, AlCl_3 und den entsprechenden Säurechloriden; Reinigung durch Destillation und Umkristallisieren; Einzelheiten vgl. [1]. Ansatzgrößen, Ausbeuten und Schmp. sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Tab. 7. Ansatzgrößen, Ausbeuten und Schmp. der 1-(6-Brom-2-naphthyl)-1-alkanone

RCO	Ansatz [mmol]	Ausbeute [g] (%)	Schmp. [°C]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$	15	1,54 (39)	113–114°
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$	13	1,42 (40)	66–67°
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}$	10	0,61 (21)	66°
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CO}$	15	2,25 (49)	80°
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CO}$	40	5,30 (42)	85°
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CO}$	15	2,23 (45)	83°
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CO}$	15	2,20 (42)	74–75°

4-[6-(n-Alkyl)-2-naphthyl]benzonnitrile **5** und 6,6'-Di(n-alkyl)-2,2'-binaphthyle **6**. Der Pd-Katalysator Tetraakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurde nach [36], $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$ nach [37] dargestellt. Für die Diaryl-Kupplungen nach [17] werden folgende Mol-äquiv. verwendet: 6-Alkyl-2-bromnaphthaline **4** 1,00, Mg 1,10, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$ 1,20, 4-Brombenzonnitril 0,80, Tetraakis(triphenylphosphin)palladium 0,04. Die Lsgm.-Mengen werden proportional variiert. Aus den Gemischen werden die Nebenprodukte **6** chromatographisch isoliert.

4-(6-Propyl-2-naphthyl)benzonnitril (**5a**). 2-Brom-6-propylnaphthalin (**4a**; 0,581 g, d. h. ein Drittel von 1,744 g (7 mmol)) wird in 3,5 ml abs. THF gelöst. Man gibt 0,204 g (7,7 mmol) Mg dazu und bringt die Grignard-Reaktion durch vorsichtiges Erwärmen in Gang. Dann wird das restliche **4a** (1,163 g), gelöst in 4,9 ml THF zugetropft und für 90 min unter Rückfluss gekocht. Danach gibt man bei RT. innert 5 min 2,39 g (8,4 mmol) $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$ zu und lässt unter gutem Rühren 15 min reagieren. Es bildet sich ein dicker weisser Niederschlag, vielfach schon nach wenigen Sekunden. Dann wird die Suspension des Katalysators $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,582 g, 0,50 mmol) und 1,019 g (5,6 mmol) 4-Brombenzonnitril in 14 ml THF zum Gemisch gegeben. Nach 1 h Rühren bei RT. wird zum Aufarbeiten die gelbe Suspension in 70 ml verdünnte HCl ($\text{H}_2\text{O}/\text{konz. HCl}$ 4:1) gegossen und mit 70 ml CHCl_3 extrahiert. Die org. Phase wird 2mal mit je 70 ml H_2O gewaschen, getrocknet (MgSO_4), filtriert und eingedampft. Der Rückstand, ein zähes braungelbes Öl, wird auf 77 g Kieselgel mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ 1:1 chromatographiert. Das gelbliche Rohprodukt **5a** ist danach noch durch 4-Brombenzonnitril und Katalysatorsuren verunreinigt. 4-Brombenzonnitril wird durch Sublimation bei 150–170°/13 Pa abgetrennt und das Rohprodukt bei 13 Pa destilliert; im Destillationsrückstand sind die schwerflüchtigen Pd-Verbindungen. Ausbeute: 0,252 g (13,3%), nach Kristallisieren aus 14 ml EtOH : 0,145 g (7,6%). Übergangstemp.: K/N 106°, N/I 141°.

6,6'-Dipentyl-2,2'-binaphthyl (**6a**). Nach beschriebener Chromatographie (vgl. **5a**) und Kristallisation aus Hexan: 50 mg (5,1%). Übergangstemp.: K/N 164°, N/I 189°.

Ansatzgrößen, Ausbeuten und Übergangstemp. für **5b-g** und **6b-g** sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Für **8f–h** wurde die Alkylierung wie folgt modifiziert: 0,491 g (2 mmol) **10**, 4 mmol Alkylbromid und 0,69 g (5 mmol) K_2CO_3 werden in 5 ml Cyclohexanon unter Ar 3 h auf 155° erhitzt. Die Suspension verfärbt sich anfänglich gelb (Naphtholat-Anion) und am Ende der Reaktion hellbeige. Nach Abkühlen verdünnt man das Gemisch mit 10 ml H_2O und 20 ml Cyclohexanon. Die org. Phase wird abgetrennt, getrocknet ($MgSO_4$) und das Cyclohexanon unter Wasserstrahlvakuum abdestilliert, Chromatographie auf Kieselgel mit CH_2Cl_2 . Verbindung **8f** wurde zusätzlich destilliert (250°/13 Pa) und aus EtOH umkristallisiert. Ansatzgrößen, Ausbeuten und Übergangstemp. sind in Tab. 9 zusammengestellt.

4-(6-Hydroxy-2-naphthyl)benzonnitril (**10**). Verbindung **8a** (6 g, 23 mmol) löst man in 180 ml trockenem CH_2Cl_2 und kühlt die Lsg. auf –20° ab, fügt 3–4 g $MgSO_4$ hinzu und schüttelt gut. Dann wird von wenig Pd und **9** durch *Cellit* filtriert. Die klare, hellgelbe Lsg. kühlt man auf –60° und fügt eine Lsg. von 12,18 g (48,6 mmol) BBr_3 in 25,4 g CH_2Cl_2 hinzu. Anschliessend wird die Temp. für 3 h bei –78° gehalten, dann bei RT. für 22 h gerührt. Danach tropft man die gelbbraune Lsg. zu 100 ml H_2O , fügt 10 g Na_2CO_3 gelöst in 200 ml H_2O hinzu und extrahiert mit 500 ml Et_2O . Die org. Phase wird mit 300 ml H_2O gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$), durch *Cellit* filtriert und eingedampft. Kristallisation aus 200 ml EtOH: 4,3 g (75,8%) reines **10**. EtOH-Lsg. von **10** sind oxidationsempfindlich und dunkeln daher an der Luft sehr rasch. Schmp. 244–245°.

6-Butoxy-2-(4-nitrophenyl)- und 6-Butoxy-2-(4-trifluormethylphenyl)naphthalin (**11** und **12**). Nach der für **8a** beschriebenen Methode, Ansatzgrößen: Je 2,79 g (10 mmol) 2-Brom-6-butoxynaphthalin und 1,82 g (9 mmol) 1-Brom-4-nitrobenzol bzw. 2,025 g (9 mmol) 1-Brom-4-trifluormethylbenzol, Aufarbeitung durch Chromatographie auf Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Hexan 1:1, Kristallisation aus EtOH (**11**) bzw. aus CH_3CN (**12**). Ausbeuten: **11** 0,21 g (13%), **12** 0,74 g (22%). Übergangstemp. **11**: K/N 106°, N/I 120°; Schmp. **12**: 177°.

2-Brom-6-butoxynaphthalin. Eine Suspension von 22,3 g (0,1 mol) 6-Brom-2-naphthol, 49,8 g (0,36 mol) fein gepulvertes K_2CO_3 und 21,9 g (0,16 mol) BuBr werden in 150 ml Aceton unter gutem Rühren 24 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren von 100 ml Aceton werden 300 ml H_2O zugegeben und 2mal mit je 150 ml Et_2O extrahiert. Die org. Phase wird danach 2mal mit je 150 ml 4% NaOH gewaschen und getrocknet ($MgSO_4$). Nach dem Abdampfen des Et_2O destilliert man den Rückstand im Kugelrohr bei 120–150°/13 Pa. Ausbeute: 15,8 g (56,6%). Schmp. 51–52° (52–54° [41]).

Tab. 9. Ansatzgrößen, Ausbeuten und Übergangstemperaturen von **8b–h**

	R	Ansatz [mmol]	Ausbeute [g] (%)	K	N	I
8b	C_2H_5	2	0,39 (72)	129		185
c	C_3H_7	2	0,33 (58)	114		157
d	C_4H_9	1	0,17 (56)	125		159
e	C_5H_{11}	1	0,24 (77)	96		148
f	C_6H_{13}	2	0,26 (61)	100		148
g	C_7H_{15}	0,5	0,15 (86)	84		140
h	C_8H_{17}	0,5	0,13 (72)		a)	140

a) K/S_A 85°, S_A/N 94°.

Carbonsäureester **13–15**. – Essigsäure-[6-(4-cyanophenyl)-2-naphthyl]ester (**13a**). Benzonnitril **10** (0,368 g, 1,5 mmol), 3 ml 0,6N KOH, 93 mg Bu_4NCl (90%) und 6 ml CH_2Cl_2 werden gemischt. Zu der 2phasigen Suspension wird ein Gemisch von 0,13 g (1,65 mmol) $AcCl$ und 6 ml CH_2Cl_2 unter intensivem Rühren zugegeben. Nach kurzer Zeit bildet sich ein klares Zweiphasengemisch. Man erhitzt für 10 min auf 40°, verdünnt mit 6 ml H_2O und trennt die gelbliche CH_2Cl_2 -Phase ab. Nach dem Trocknen ($MgSO_4$) und Abdampfen des Lsgm. wird der Rückstand in 15 ml Et_2O aufgenommen und 2mal mit je 15 ml H_2O gewaschen. Die Et_2O -Phase wird mit $MgSO_4$ und wenig Aktivkohle aufgekocht, heiss durch *Cellit* filtriert und eingedampft. Der Rückstand ergibt nach Chromatographie (Kieselgel/ CH_2Cl_2) und Kristallisation aus EtOH 0,253 g (59%) reines **13a**. Übergangstemp.: K/N 170°, N/I 198°.

Die Ester **13b–13g**, **14** und **15a–15e** werden analog dargestellt. Kristallisation aus EtOH (**13g** CH_3OH , **14** EtOH/Toluol 3:1). Ansatzgrößen, Ausbeuten und Übergangstemperaturen sind in den Tab. 10 und 11 zusammengestellt.

4-Pentylbenzoesäurechlorid wurde nach [42] erhalten.

Die (E)-2-Alkensäurechloride wurden aus den entsprechenden Säuren (diese nach [43a] aus 0,11 mol Malonsäure und 0,10 mol Propanal, Pentanal bzw. Hexanal, vgl. Tab. 12; Croton- und Hexensäure von Fluka AG) mit 1,5 Äquiv. $SOCl_2$ und einem Tropfen DMF als Katalysator [47] dargestellt. Nach 1,5 h unter Rückfluss wird das

Tab. 10. Ansatzgrößen, Ausbeuten und Übergangstemperaturen von 13b–g und 14

	R	Ansatz [mmol]	Ausbeute [mg] (%)	K	N	I
13b	C ₂ H ₅	1,5	275 (61)	172	197,5	
c	C ₃ H ₇	1,5	296 (56)	122	184	
d	C ₄ H ₉	0,5	85 (54)	87	167	
e	C ₅ H ₁₁	0,45	103 (66)	75	163	
f	C ₆ H ₁₃	0,5	177 (66)	65	155	
g	C ₇ H ₁₅	1,5	339 (61)	65	154	
14	4–C ₅ H ₁₁ –C ₆ H ₄	0,5	139 (66)	125	> 310 (Zers.)	

Tab. 11. Ansatzgrößen, Ausbeuten und Übergangstemperaturen von 15a–e

	R	Ansatz [mmol]	Ausbeute [mg] (%)	K	N	I
15a	CH ₃	1,0	153 (49)	139	259 (Zers.)	
b	C ₂ H ₅	1,0	185 (57)	113	229 (Zers.)	
c	C ₃ H ₇	1,5	230 (45)	90	230	
d	C ₄ H ₉	1,0	250 (50)	82	212	
e	C ₅ H ₁₁	1,5	365 (66)	76	210	

Tab. 12. Ausbeuten und physikalische Daten der (E)-2-Alkensäuren

R	R	Ausbeute	Sdp.	Sdp. [°C]
(RCHO)	(RCH=CHCO ₂ H)	[g] (%)	[°C]	(Lit.-Daten)
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	5,3 (53)	94–96 ^{a)}	106 ^{b)} [44]
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	5,8 (45)	118–120 ^{a)}	121 ^{c)} [45]
C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	10,1 (71)	133–137 ^{a)}	102 ^{d)} [46]

^{a)} 1,3–1,6 kPa. ^{b)} 2,67 kPa. ^{c)} 1,86 kPa. ^{d)} 0,67 kPa.

Tab. 13. Ansatzgrößen, Ausbeuten und physikalische Daten der (E)-2-Alkensäurechloride

R	Ansatz	Ausbeute	Sdp.	Sdp. [°C]
(RCH=CHCOCl)	[mmol]	[g] (%)	[°C]	(Lit.-Daten)
CH ₃	50	2,09 (40)	116 ^{a)}	117–120 ^{c)} [48]
C ₂ H ₅	40	2,17 (46)	136–139 ^{a)}	51 ^{d)} [48]
C ₃ H ₇	55	4,6 (63)	45–50 ^{b)}	70 ^{e)} [49]
C ₄ H ₉	35	4,02 (78)	67–68 ^{b)}	–
C ₅ H ₁₁	40	5,75 (90)	85–87 ^{b)}	111 ^{f)} [50]

^{a)} Normaldruck. ^{b)} 1,3–1,6 kPa. ^{c)} 124 kPa. ^{d)} 3,2 kPa. ^{e)} 3,1 kPa. ^{f)} 4,0 kPa.

überschüssige SOCl₂ abdestilliert und der Rückstand i. V. fraktioniert (Crotonsäurechlorid, Normaldruck; Ansatzgrößen, Ausbeuten und physik. Daten vgl. Tab. 13).

(RS)-2-Pentyl-6-bromchroman-4-on (**18**). Essigsäure-(4-bromphenyl)ester wird nach [43b] aus 98,62 g (0,57 mol) 4-Bromphenol und 82,6 g (0,72 mol) Ac₂O hergestellt. Sdp. 111–114°/1,33–1,57 kPa. Ausbeute: 86,4 g (70%). In einer Fries-Umlagerung werden 86,02 g (0,40 mol) Essigsäure-(4-bromphenyl)ester mit 91,7 g (0,688 mol) AlCl₃ nach [51] in 2-Hydroxy-5-bromacetophenon (**16**) umgelagert. Verbindung **16** wird aus CH₃OH (1 ml/g) umkristallisiert (Animpfung). Ausbeute: 57,1 g (66%), Schmp. 61–62° ([51]: 62–63°). Acetophenon **16** (8,6 g, 40 mmol) wird mit 6,01 g (60 mmol) Hexanal und 2,13 g (30 mmol) Pyrrolidin nach [20] in **18** übergeführt. Das destillierte Rohprodukt **18** (155°/13 Pa), ein orangefarbenes, viskoses Öl (4,9 g, 41%) wird für anal. Zwecke durch mehrmalige

Kristallisation aus Aceton gereinigt, Schmp. 41°. ¹H-NMR (90 MHz): 7,97 (*dd*, *J* = 2,6, H-C(5)); 7,54 (*dd*, *J* = 2,6, 8,8, H-C(7)); 6,88 (*d*, *J* = 8,8, H-C(8)); 5,60-4,20 (*m*, H-C(2)); 2,75-2,60 (*m*, 2H-C(3)); 2,00-1,10 (*m*, 4 CH₂); 0,91 (*t*, *J* = 5,8, CH₃).

(*RS*)-6-Brom-2-pentylchroman (**19**). Acetophenon **18** (4,45 g, 15 mmol) (Rohprodukt) wird nach [21] mit Dimethylaminboran reduziert. Reinigung des rohen **19** auf 90 g Kieselgel mit CH₂Cl₂/Hexan 1:1 und anschließende Destillation bei 120-130°/13 Pa. Viskoses Öl, Ausbeute: 1,55 g (36%). ¹H-NMR (360 MHz): 7,15-7,12 (*m*, H-C(5), H-C(7)); 6,67-6,64 (*m*, H-C(8)); 3,96-3,92 (*m*, H-C(2)); 2,78-2,70 (*m*, 2H-C(4)); 1,99-1,93 (*m*, 2H-C(3)); 1,74-1,32 (*m*, 4 CH₂); 0,93-0,90 (*m*, CH₃).

(*RS*)-4-(2-Pentyl-6-chromanyl)benzonnitril (**20**). Synthese und Aufarbeiten analog zu **5a**, mit 1,13 g (4 mmol) **19**. Nach Chromatographie und Destillation (180-200°/13 Pa) Kristallisation aus EtOH. Ausbeute: 0,16 g (13%). Übergangstemp.: K/N 69°, N/I 76°. ¹H-NMR (360 MHz): 7,69-7,66 und 7,63-7,60 (*AA'BB'*, 4 arom. H); 7,33 (*dd*, *J* = 2,3, 8,5, H-C(7)); 7,29 (*br. s.*, H-C(5)); 6,89 (*d*, *J* = 8,5, H-C(8)); 4,05-4,00 (*m*, H-C(2)); 2,91-2,80 (*m*, 2H-C(3)); 2,07-1,30 (*m*, 4 CH₂); 0,92 (*t*, *J* = 6,9, CH₃).

2,2'-Dipentyl-6,6'-bichromyl (**21**). Aus dem Reaktionsgemisch von **20** wird **21** chromatographisch abgetrennt, Kristallisation aus EtOH: 18 mg (2%), Schmp. 100°. ¹H-NMR (360 MHz): 7,24-7,20 (*m*, H-C(5), H-C(5'), H-C(7), H-C(7')); 6,82 (*m*, H-C(8), H-C(8')); 4,00-3,95 (*m*, H-C(2), H-C(2')); 2,93-2,76 (*m*, 2H-C(4), 2H-C(4')); 2,05-1,25 (*m*, 2H-C(3), 2H-C(3')), 8 CH₂; 0,91 (*t*, *J* = 6,9, 2 CH₃).

Chromatographie und Kristallisation ergaben zwar ein einheitliches Produkt; aufgrund der ¹H-NMR-Daten kann jedoch nicht entschieden werden, ob das Enantiomerenpaar (2*R*, 2'*R*), (2*S*, 2'*S*) oder die *meso*-Form (2*R*, 2'*S*) vorliegt: Die Enantiomeren haben je eine C₂-Achse und die *meso*-Form eine Spiegelebene. Da die Protonen der beiden Molekülhälften im ersten Fall homotop und im zweiten Fall enantiotop sind, lässt das ¹H-NMR-Spektrum in beiden Fällen für beide Molekülhälften gleiche chemische Verschiebungen erwarten.

1-(6-Methoxy-2-naphthyl)-3-(dimethylamino)-1-propanon (**22**). (6-Methoxy-2-naphthyl)methylketon (13,015 g, 65 mmol) [52], 5,83 g (71,5 mmol) Me₂NH·HCl und 2,93 g (32,5 mmol) Trioxan werden in 25 ml abs. EtOH auf 70° erhitzt. Nach Zugabe von 7 Tropfen konz. HCl kocht man 3 h unter Rückfluss. Nach Erkalten kristallisieren 18 g Rohprodukt, die in 30 ml Et₂O aufgeschlämmt und nach dem Absaugen des Et₂O aus 25 ml siedendem EtOH (Rückflusskühler) kristallisiert werden. Ausbeute: 12,8 g (67%) des Hydrochlorids von **22**, Schmp. 178-81°.

5-(6'-Methoxy-2'-naphthyl)-2-pentyl-5-cyclohexen-1-on (**28**). KOH (4,49 g, 80 mmol) und 60 ml i-PrOH werden in einem 250 ml Zweihalskolben (Duran-Glas) bis zur Bildung einer klaren Lsg. zum Sieden erhitzt. Zur heissen Lsg. werden 8,01 g (40 mmol) 2-Acetylheptansäure-ethylester (**24**) [53] gegeben. Anschliessend wird sofort eine Suspension von 11,75 g (48 mmol) 22·HCl in 60 ml i-PrOH zugefügt. Das Gemisch wird darauf im geschlossenen System (Ballon) 48 h unter gutem Rühren unter Rückfluss gekocht. Die noch heisse Reaktions suspension rührt man nach Verdünnen mit 200 ml H₂O und 10 ml konz. HCl bis die CO₂-Entwicklung nachgelassen hat (ca. 5 min). Dann wird das ausgefallene, klebrige Produkt abgenutscht und in 100 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Die CH₂Cl₂-Lsg. trocknet man mit MgSO₄, filtriert und dampft ein. Der gelbe hochviskose Rückstand (10,8 g) wird mit 25 ml Et₂O unter Rückfluss extrahiert und heiss filtriert. Beim Abkühlen (ca. 5°) kristallisieren 6,15 g (47,7%) **28**, die noch Spuren von Verunreinigungen enthalten. Diese konnten weder durch Chromatographie noch durch Kristallisation entfernt werden, stören jedoch die folgende Synthese nicht. Übergangstemp.: K/N 89° N/I 110°. ¹H-NMR (360 MHz): 7,94 (*br. s.*, H-C(5')); 7,78-7,73 (*m*, H-C(4'), H-C(8')); 7,64 (*dd*, *J* = 1,8, 8,7, H-C(7')); 7,17 (*dd*, *J* = 2,5, 8,9, H-C(3')); 7,13 (*d*, *J* = 2,5, H-C(1')); 6,58-6,52 (*m*, H-C(6)); 3,93 (*s*, CH₃O); 3,00-2,80 (*m*, 2H-C(4)); 2,40-2,25, 1,97-1,85 (2*m*, H-C(2), 2H-C(3)); 1,60-1,18 (*m*, 4 CH₂); 0,93-0,87 (*m*, CH₃). Anal. ber. für C₂₂H₂₆O₂ (322,43): C 81,95, H 8,13; gef.: C 81,48, H 7,96.

1-(6'-Methoxy-2'-naphthyl)-4-pentylcyclohexa-1,3-dien (**30**). Cyclohexenon **28** (4,83 g, 15 mmol) wird in 60 ml abs. THF gelöst und unter gutem Rühren innert 10 min zu einer Suspension von 1,18 g (31 mmol) LiAlH₄ in 60 ml THF getropft. Die Reaktionstemp. wird durch Kühlen 45 min bei 15-20° gehalten. Dann wird das graue Gemisch vorsichtig, portionenweise auf 360 ml H₂O/konz. HCl 3:1 gegossen und 2mal mit 150 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden 2mal mit je 200 ml H₂O gewaschen. Nach Trocknen (MgSO₄), Filtrieren und Abdestillieren des CH₂Cl₂ werden 5,2 g feuchtes Rohprodukt isoliert. Nach der Kristallisation aus 65 ml EtOH: 2,1 g (46%) **30**. Übergangstemp.: K/N 116°, N/I 134°. ¹H-NMR (90 MHz): 7,75-7,05 (*m*, 6 arom. H); 6,43 (*d*, *J* = 5,7) und 5,86 (*d*, *J* = 5,7) (H-C(2), H-C(3)); 3,92 (*s*, CH₃O); 2,75-1,20 (*m*, 4 CH₂, 2H-C(5), 2H-C(6)); 0,91 (*t*, *J* = 5,7, CH₃).

1-(6'-Methoxy-2'-naphthyl)-4-pentylbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,2,3,3-tetracarbonitril (**31**). Ethylentetracarbonitril (0,128 g, 1 mmol) wird bei 40° in 10 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lsg. werden auf einmal 0,306 g (1 mmol) **30** in 3 ml Toluol gegeben. Es fällt sofort ein dicker weisser Brei aus, aus dem durch Zugabe von 16 ml Toluol und Erwärmen auf 110° eine klare gelbliche Lsg. entsteht. Es wird 30 min auf 110° erwärmt, danach kristallisieren beim Abkühlen 0,222 g (51%) **31**, Schmp. 205-206° (Zers.). ¹H-NMR (90 MHz): 8,04-7,17 (*m*, 6 arom. H); 7,05 (*d*,

$J = 8,6$) und $6,61$ ($d, J = 8,6$) (H–C(5), H–C(6)); $3,95$ (s, CH_3O); $3,10$ – $1,20$ ($m, 4 CH_2, 2H-C(7), 2H-C(8)$); $0,96$ ($t, J = 5,7, CH_3$).

1-(6'-Methoxy-2'-naphthyl)-4-pentylbicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-2,3-dicarbonitril (32). Zu einer Lsg. von $0,5$ g ($1,63$ mmol) **30** in 4 ml Toluol tropft man bei RT. eine Lsg. von $0,139$ g ($1,83$ mmol) Acetylendicarbonitril in 2 ml Toluol und erwärmt 2 h auf 55 – 60° . Die Lsg. wird im Wasserstrahlvakuum bei RT. eingedampft und der Rückstand auf Kieselgel mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Ausbeute: $0,218$ g (34%). Kristallisation aus 13 ml EtOH: $0,10$ g (16%) **32**, Schmp. 126 – 128° (Zers.). 1H -NMR (90 MHz): $7,92$ – $7,15$ ($m, 6$ arom. H); $6,53$ ($d, J = 7,6$) und $6,38$ ($d, J = 7,6$) (H–C(5), H–C(6)); $3,94$ (s, CH_3O); $2,25$ – $1,25$ ($m, 6 CH_2$); $1,05$ – $0,95$ (m, CH_3).

3-(6'-Methoxy-2'-naphthyl)-6-pentylbenzol-1,2-dicarbonitril (33). Bicyclooctadien **32** (81 mg, $2,12$ mmol) wird 10 min auf 150 – 160° erhitzt. Beim Abkühlen der Schmelze kristallisiert das Produkt. Kristallisation aus 4 ml EtOH: 51 mg (68%) **33**, Schmp. 143° . 1H -NMR (360 MHz): $7,94$ ($d, J = 1,7, H-C(1')$); $7,86$ ($d, J = 8,6, H-C(4')$); $7,81$ ($d, J = 8,9, H-C(8')$); $7,74$ ($d, J = 8,3, H-C(4)$); $7,61$ ($d, J = 8,3, H-C(5)$); $7,59$ ($dd, J = 1,7, 8,6, H-C(3')$); $7,21$ ($dd, J = 2,5, 8,9, H-C(7')$); $7,18$ ($d, J = 2,5, H-C(5')$); $3,95$ (s, CH_3O); $2,94$ ($t, J = 7,8, 2H-C(1'')$); $1,78$ – $1,69$ ($m, 2H-C(2'')$); $1,43$ – $1,38$ ($m, 2H-C(3''), 2H-C(4'')$); $0,95$ – $0,91$ (m, CH_3).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U. H. Lauk, ETH Zürich, Diss. Nr. 7497, 1984.
- [2] G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, J. Constant, D. S. Hulme, J. Kirton, E. P. Raynes, in 'Liquid Crystals and Ordered Fluids', Eds. J. F. Johnson und R. S. Porter, Plenum Press, New York, 1974, Vol. 2, pp. 617.
- [3] G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 431.
- [4] H. Kelker, B. Scheurle, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1969**, 7, 381.
- [5] U. Lauk, P. Skrabal, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 1847.
- [6] U. Lauk, P. Skrabal, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 1574.
- [7] G. W. Gray, D. Lacey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, 99, 123.
- [8] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 103.
- [9] J. Krause, M. Römer, L. Pohl, to *Merck Patent GmbH*, **1981**, Ger. Offen. 2,949,080 (*Chem. Abstr.* **1981**, 95, 213033m).
- [10] M. Petrzilka, K. Schleich, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 1242; M. Cereghetti, R. Marbet, K. Schleich, *ibid.* **1982**, 65, 1318.
- [11] A. Boller, M. Schadt, A. Villiger, to *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, **1982**, Brit. UK Pat. Appl. GB 2,082,179 (*Chem. Abstr.* **1982**, 97, 101772m).
- [12] *Chisso Corp.* **1981**, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 81 57,754 (*Chem. Abstr.* **1981**, 95, 150273s).
- [13] W. Sucrow, H. Wolter, *Chimia* **1982**, 36, 460.
- [14] D. Coates, G. W. Gray, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 863.
- [15] L. A. Karamysheva, E. I. Kovshev, V. V. Titov, *Zh. Org. Khim.* **1976**, 12, 2628; engl. Übers. **1976**, 12, 2536.
- [16] C. T. West, S. J. Donnelly, D. A. Kooistra, M. P. Doyle, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2675.
- [17] E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1821.
- [18] E. Negishi, 'Organometallics in Organic Synthesis', John Wiley & Sons, New York, 1980, Vol. 1, S. 69.
- [19] J. F. W. McOmie, M. L. Watts, D. E. West, *Tetrahedron* **1968**, 24, 2289.
- [20] H. J. Kabbe, *Synthesis* **1978**, 886.
- [21] H. J. Kabbe, A. Widdig, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 254.
- [22] F. C. Novello, M. E. Christy, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 5431; F. C. Novello, M. E. Christy, J. M. Sprague, *ibid.* **1953**, 75, 1330.
- [23] G. W. Gray, S. M. Kelly, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 26.
- [24] D. Coates, G. W. Gray, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 300; C. Destrade, F. Vinet, P. Maelstaf, H. Gasparoux, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, 68, 175.
- [25] J. C. Dubois, A. Zann, *J. Phys. (Paris) C-3* **1976**, 37, 35.
- [26] D. Coates, G. W. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, 37, 249.
- [27] D. Demus, H. Demus, H. Zschke, 'Flüssige Kristalle in Tabellen', VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974.
- [28] W. Schäfer, H. Altmann, H. Zschke, H.-J. Deutscher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, 95, 63.
- [29] D. Demus, L. Richter, C.-E. Rürup, H. Sackmann, H. Schubert, *J. Phys. (Paris) C-1* **1975**, 36, 349.

- [30] M. J. S. Dewar, R. M. Riddle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6658; M. J. S. Dewar, A. C. Griffin, *ibid.* **1975**, *97*, 6662; G. W. Gray, S. M. Kelly, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 465; N. Carr, G. W. Gray, S. M. Kelly, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *66*, 267.
- [31] S. M. Kelly, Hp. Schad, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *110*, 239; R. Dabrowski, J. Dziaduszek, T. Szczucinski, Z. Raszewski, *ibid.* **1984**, *107*, 411; T. Inukai, K. Furukawa, H. Inoue, K. Terashima, *ibid.* **1983**, *94*, 109; M. A. Osman, *ibid.* **1982**, *82*, 295; S. M. Kelly, T. Huynh-Ba, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1850.
- [32] M. A. Osman, T. Huynh-Ba, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, *92*, 57; *ibid.* **1983**, *82*, 339.
- [33] M. A. Osman, T. Huynh-Ba, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, *82*, 331.
- [34] F. D. Chattaway, *J. Chem. Soc.* **1931**, 2495.
- [35] R. B. Girdler, P. H. Gore, J. A. Hoskins, *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 518.
- [36] D. R. Coulson, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 121.
- [37] A. R. Pray, *Inorg. Synth.* **1957**, *5*, 153.
- [38] A. McKillop, J.-C. Fiaud, R. P. Hug, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1379.
- [39] R. L. Kidwell, M. Murphy, S. D. Darling, *Org. Synth.* **1969**, *49*, 90.
- [40] A. McKillop, L. F. Elsom, E. C. Taylor, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 4041.
- [41] S. D. Wilson, Shao-Li Chen, Ting-Chin Kung, *J. Chin. Chem. Soc. (Peking)* **1949**, *16*, 81 (*Chem. Abstr.* **1950**, *44*, 3954h).
- [42] M. E. Neubert, D. L. Fishel, *Org. Synth.* **1983**, *61*, 8.
- [43] A. I. Vogel, 'Practical Organic Chemistry', 3rd edn., Longmans, Green & Co. Ltd., London, 1959, a) S. 465, b) S. 669.
- [44] E. J. Boorman, R. P. Linstead, H. N. Rydon, *J. Chem. Soc.* **1933**, 568.
- [45] H. Rupe, M. Ronus, W. Lotz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 4265.
- [46] R. M. Anker, A. H. Cook, *J. Chem. Soc.* **1945**, 311.
- [47] H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1959**, *42*, 1653.
- [48] K. von Auwers, M. Schmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 457.
- [49] A. A. Goldberg, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1928**, 2343.
- [50] G. B. Bachman, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2167.
- [51] S. H. Dandegaonker, G. R. Revankar, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 450.
- [52] R. Robinson, H. N. Rydon, *J. Chem. Soc.* **1939**, 1394.
- [53] Autorenkollektiv, 'Organikum', 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976, S. 601.